

„AUFBAU VON KOHLENSTOFFGERÜSTEN
DURCH KOMBINATION
VON PHOSPHORYLID-CHEMIE
UND HYDROBORIERUNG“

von
Thomas Röder
aus Oelsnitz/Vgtl.

Diss. Erlangen

1984 #372

„AUFBAU VON KOHLENSTOFFGERÜSTEN
DURCH KOMBINATION
VON PHOSPHORYLID-CHEMIE
UND HYDROBORIERUNG“

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Thomas Röder
aus Oelsnitz/Vgtl.

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juli 1984

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte: Professor Dr. H.J. Bestmann

Zweitberichterstatte: Professor Dr. G. Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich herzlich für sein stets förderndes, großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und für die ständige Unterstützung durch wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner allen Institutsangehörigen, Mitarbeitern und Studenten, die mich bei dieser Arbeit durch ihr freundliches Entgegenkommen und ihre tatkräftige Hilfe unterstützt haben. Insbesondere danke ich Herrn Dr. E. Wilhelm und Herrn Dr. B. Wrackmeyer für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren, Herrn Dr. O. Vostrowsky und Herrn K. Michaelis für die Ausführung der GC-MS-Analysen, Herrn Dr. A. Haag und Herrn J. Güntner für Massenspektren sowie Herrn H. Zankl für die Elementaranalysen.

Herrn Prof. Dr. G. Wilke danke ich für die Überlassung von cis-1,2-Divinylcyclobutan.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Das at-onium-Konzept	2
3.	Gegenüberstellung onium-Ylid/at-Ylid	4
4.	Komplexe mit Betain-Struktur	9
5.	Von der onium-Chemie zur at-Chemie Problemstellung	11
6.	Reaktionen von BX_3 -Derivaten mit Yliden (Literaturübersicht)	13
6.1.	Reaktionen von BX_3 -Derivaten mit Yliden, die nicht zu einer stabilen Betainbildung führen	14
6.1.1.	Umsetzung von Trialkylboranen mit Schwefelyliden	14
6.1.2.	Umsetzung von Trialkylboranen mit Arsenyliden	15
6.1.3.	Umsetzung von Trialkylboranen mit Stickstoffyliden	16
6.2.	Reaktionen von BX_3 -Derivaten mit Yliden, die zu stabilen Betainen führen	17
6.2.1.	Umsetzung von Trihaloboranen und Diboran mit Schwefelyliden	17
6.2.2.	Umsetzung von BX_3 mit Phosphoryliden	20
6.2.3.	Umsetzung von BX_3 mit Alkylidentriphenylphosphoranen	21
7.	Die Darstellung von Alkylidentriphenylphosphoran- boranen	23
7.1.	Spektroskopische Daten der Alkylidentriphenyl- phosphoran-borane	31
8.	Die Chemie der Alkylidentriphenylphosphoran-borane	39
8.1.	Die Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran- borane	40
8.2.	Diskussion der Ergebnisse	45
8.3.	Spektroskopische Eigenschaften der Monoalkylboran- triphenylphosphanaddukte	49

8.4.	Synthetische Methoden zur Darstellung von Monoalkylboranen	53
9.	Die Chemie der Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte	58
9.1.	Die Synthese cyclischer tertiärer Alkohole aus Monoalkylboranen	58
9.1.1.	Darstellung gemischter Trialkylborane aus Monoalkylboranen	58
9.1.2.	Aufbau von C-C-Bindungen durch Umlagerung von Organoborverbindungen	62
9.1.3.	Die Darstellung von 9-Alkyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonanen	67
9.1.4.	Die Darstellung von 1-Alkyl-1-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentanen	72
9.1.5.	Die Darstellung von 2-Ethyl-2-hydroxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin	76
9.1.6.	Die Darstellung von 3-Ethyl-3-hydroxy-2-methyl-bicyclo[4.2.0]octan	83
9.2.	Die Darstellung von 2,3-Dimethyl-dodec-5-in-1-ol	87
9.3.	Die Darstellung von Carbonylverbindungen	101
9.4.	Die Darstellung von total gemischten Trialkylboranen und ihre Derivatisierung zu tertiären Alkoholen	126
9.5.	Die Darstellung von E-konfigurierten Olefinen	
9.5.1.	Synthese von Kohlenwasserstoffen	131
9.5.2.	Die Darstellung von (E)-9-Dodecenylacetat	140
10.	Experimenteller Teil	
10.1.	Allgemeines	146
10.2.	Darstellung der Phosphoniumsalze	148
10.3.	Darstellung von BH_3 -THF	151
10.4.	Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoranborane	153

10.5.	Thermische Umlagerung zu den Monoalkylboran- triphenylphosphanaddukten	160
10.6.	Darstellung cyclischer tertiärer Alkohole	162
10.7.	Darstellung von 2,3-Dimethyl-dodec-5-in-1-ol	176
10.8.	Darstellung von Carbonylverbindungen	179
10.9.	Darstellung von total gemischten tertiären Alkoholen	191
10.10.	Darstellung von E-konfigurierten Olefinen	195
11.	Zusammenfassung	204
12.	Inhaltsverzeichnis	214



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0027

1. Einleitung

Seit den ersten Berichten in den Jahren 1956 und 1957 über die bemerkenswert leichte Addition von B-H-Bindungen an olefinische Systeme hat sich die Chemie der Organoborane vor allem durch die Arbeiten von H.C. Brown zu einem rasch expandierenden Gebiet weiterentwickelt, das heute bei der Synthese einer Vielzahl organischer Verbindungen einen wichtigen Platz einnimmt.

Nahezu parallel hierzu wurde durch die Entdeckung von "Phosphoryliden als olefinbildenden Reagentien" von G. Wittig die Chemie der Phosphinalkylene eingeleitet, die in der folgenden Zeit die organische Chemie stark bereichert und viele neue Synthesen, insbesondere in der Naturstoffreihe, ermöglicht hat.

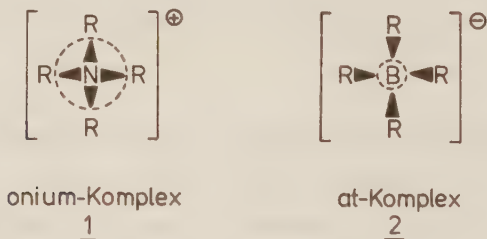
Wegen der fundamentalen Bedeutung ihrer Arbeiten auf dem Gebiet der Phosphororganischen Chemie und der Organoborane wurde G. Wittig zusammen mit H.C. Brown 1979 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen, die gegensätzlichen "Schlüsselemente" beider Gebiete, nämlich Bor und Phosphor, in ein und demselben organischen Molekül zu vereinigen und durch die präparative Anwendung von Phosphorylid- und Organobor-Chemie beide elementorganischen Bereiche miteinander zu verknüpfen. Die kontrastierenden Möglichkeiten metallorganischer Komplexbildung von Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe des Periodensystems bilden die Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Aufbausequenzen für lineare, verzweigte und carbocyclische Kohlenstoffgerüste.

2. Das at-onium-Konzept

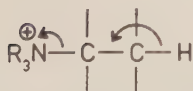
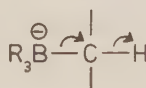
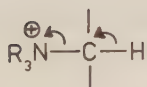
Vor etwas mehr als 25 Jahren wies G. Wittig ¹⁾ auf das inverse Verhalten von metallorganischen Komplexen hin, in denen sich die organischen Reste entweder mit im Periodensystem rechts vom Kohlenstoff stehenden Elementen oder mit links von ihm stehenden Heteroatomen zu Verbindungen höherer Ordnung vereinigen.

Den positiv geladenen onium-Komplexen 1 mit Stickstoff oder Phosphor sowie deren Homologen in der 5. Hauptgruppe des Periodensystems als Zentralatom stellte er die negativ geladenen at-Komplexe 2 mit Elementen, die in der ersten Achterperiode links vom Kohlenstoff stehen, als Zentralatom gegenüber und entwickelte daraus ein Konzept über "at-Komplexe als reaktionslenkende Zwischenstufen".

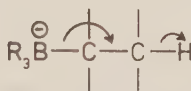


Mit dieser von Wittig erstmals eingeführten Terminologie läßt sich eine weitgreifende und Voraussagen gestattende Gesetzmäßigkeit verbinden, die auf das reaktiv inverse Verhalten der onium- und at-Komplexe zurückgeht. Da die Komplexbildung nicht ohne

Rückwirkung auf den Bindungszustand der Liganden am Zentralatom bleibt - die Keile bei Verbindung 1 und 2 symbolisieren die bindungswirksamen Elektronendichten - sind in den onium-Komplexen aufgrund des induktiven Effekts, der vom positiv geladenen Zentralatom ausgeht, alle Liganden R kationisch gelockert, während invers dazu in den at-Komplexen aufgrund des entgegengesetzten induktiven Effektes, der vom negativ geladenen Zentralatom ausgeht, alle Liganden R anionisch gelockert sind. Die mit zunehmender Entfernung vom Ladungszentrum rasch abnehmenden induktiven Effekte sind in der Nachbarschaft noch stark genug, um im onium-Komplex 3 die Wasserstoffe in der α - und sogar β -Position protonenbeweglich (acid) zu machen. Im at-Komplex 4 erfolgt diese Lockerung im inversen Sinne. Liganden sowie α - und β -Wasserstoffe werden anionisch bzw. hydridisch.



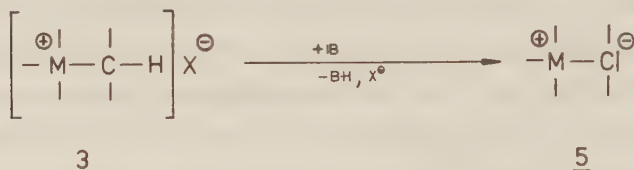
3



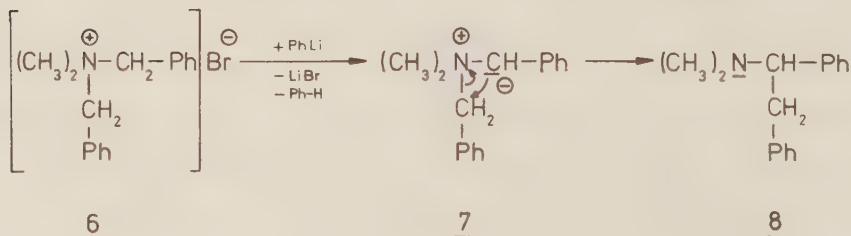
4

3. Gegenüberstellung onium-Ylid/at-Ylid

Das inverse Verhalten von onium- und at-Komplexen zeigt sich eindrucksvoll bei Reaktionen, die durch Abspaltung von Protonen bzw. Hydridionen aus dem Komplexbereich ausgelöst werden. Setzt man onium-Komplexe 3 mit geeigneten Basen um, so entstehen durch Abstraktion eines Protons aus der α -Position die onium-Ylide 5,

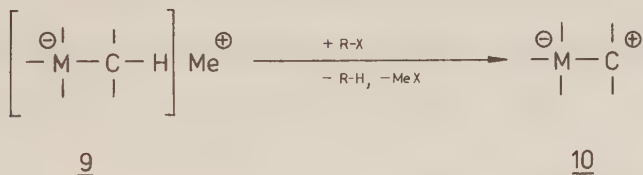


die für Phosphor als Heteroatom durch die hier mögliche Dezentraufweitung zu den mesomeriestabilisierten Phosphor-onium-Yliden führen. Setzt man hingegen quartäre Ammoniumhalogenide 6 mit Basen um und erzeugt so ein nicht stabilisiertes N-Onium-Ylid 7, so lagert dies in einer Stevens-Umlagerung ²⁾ zum entsprechenden tertiären Amin 8 um.



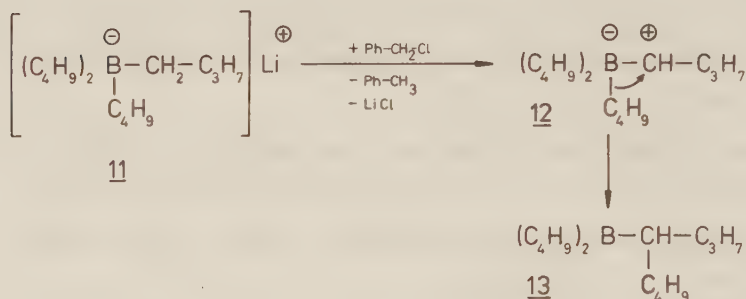
Aufgrund der beobachteten CIDNP-Effekte ³⁾ wird heute für die Umlagerung des N-Ylids ein partiell synchroner radikalischer Mechanismus postuliert, bei dem ein Radikalpaar ⁴⁾ als Zwischenstufe entsteht, das sich aber nicht allzu weit voneinander entfernen dürfte. Formal läßt sich jedoch die erfolgte 1,2-Umlagerung mit der Anwendung des at-onium-Konzeptes durch Wanderung der kationisch gelockerten Benzylgruppe zum benachbarten carb-anionischen Zentrum ohne weiteres erklären.

Setzt man andererseits at-Komplexe 9 mit geeigneten Hydrid-acceptoren (Lewis-Säuren) um, so entstehen durch die Abstraktion eines Hydridions Verbindungen 10, in denen das Heteroatom eine negative und das direkt daran gebundene Kohlenstoffatom eine positive Ladung trägt. Sinngemäß werden sie als at-Ylide oder anti-Ylide 10 bezeichnet.

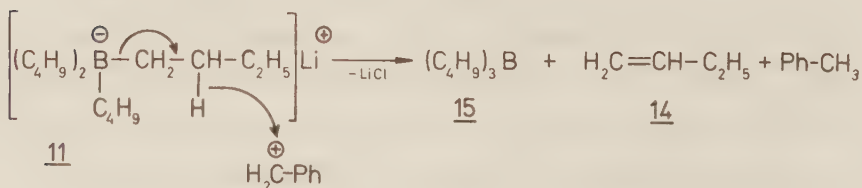


In Analogie zur Stevens-Umlagerung bei den Stickstoff-onium-yliden ist die Erzeugung der positiven Ladung am α -C-Atom eines at-Komplexes 11 durch Hydridabstraktion stets mit einer raschen intramolekularen 1,2-Verschiebung eines organischen Restes im intermediär gebildeten at-Ylid 12 verbunden. Die Wanderung des organischen Restes vom Bor zum α -C-Atom, die zum Tri-

alkylboran 13 führt ⁵⁾, erfolgt jedoch nicht wie bei den onium-Yliden kationotrop, sondern gemäß dem inversen Verhalten der at-Ylide anionotrop. Somit bilden die bei den at-Yliden auftretenden 1,2-Verschiebungen das Gegenstück zur Stevens-Umlagerung.



Zusätzlich wird die hydridische Beweglichkeit der Wasserstoffatome in der β -Position zum negativen Zentrum des at-Komplexes bzw. at-Ylids durch eine Nebenreaktion bestätigt, für die von den Autoren ⁵⁾ eine β -Hydridabspaltung aus dem Boranat-Komplex 11 durch das Benzylkation unter Eliminierung von Buten 14 und Bildung von Tributylboran 15 im Sinne einer anti-Hofmann-Eliminierung angenommen wird.



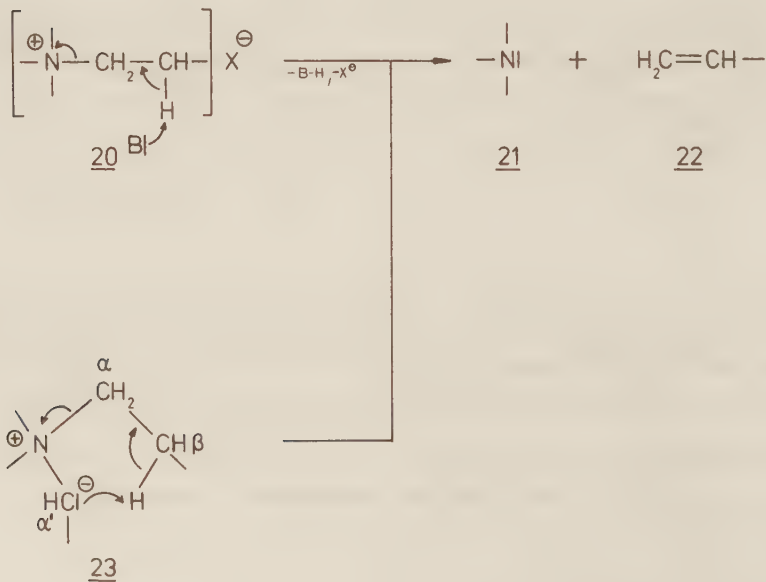
Des weiteren wären zwei Mechanismen denkbar, bei denen sich ein durch α -Hydridabstraktion intermediär gebildetes at-Ylid 16 entweder durch eine Hydridverschiebung von der β - in die α -Stellung unter Abspaltung von Trialkylboran 17 und dem Olefin 18 stabilisiert, oder aber im Sinne einer α' β -Eliminierung ein Hydridion von der β in die α' -Stellung des at-Ylids 19 unter gleichzeitiger Fragmentierung in 17 und 18 übertragen wird.



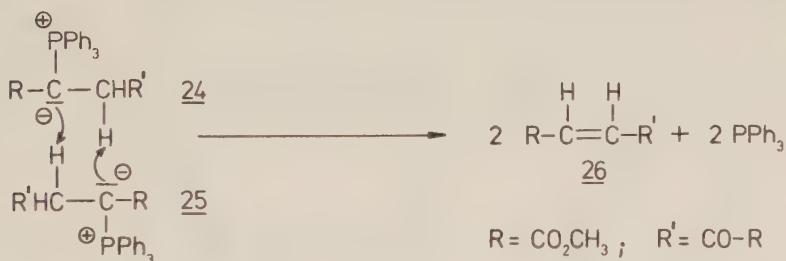
Auf die Rolle der hier diskutierten at-Ylid-Zwischenstufen und deren Stabilisierungsmöglichkeiten soll in einem folgenden Kapitel näher eingegangen werden. Auf weitere Beispiele für die Hydridbeweglichkeit in der β -Stellung von at-Komplexen bzw. at-Yliden, wie die der Meerwein-Ponndorf-Reaktion verwandte Reduk-

tion von Ketonen mit Triethylaluminium ⁶⁾ sowie auf die Umsetzung von Dehydrobenzol mit Triethylbor ⁷⁾ und Lithiumdiethylamid ⁸⁾ sei hier nur der Vollständigkeit halber hingewiesen.

Das Gegenstück zur β -Hydridbeweglichkeit in at-Komplexen bzw. Yliden bildet die β -Protonenbeweglichkeit in onium-Verbindungen. Quartäre Ammoniumverbindungen lassen sich gemäß dem Hoffmann'schen Abbau in Trialkylamine 21 und Olefine 22 überführen. Auch hier lassen sich ganz analog zur at-Chemie zwei Mechanismen diskutieren, wobei zum einen durch die Base ein Proton aus der β -Stellung des onium-Komplexes 20 entfernt wird, zum anderen, wie Untersuchungen in einer Reihe von Fällen gezeigt haben, der β -Eliminierung zunächst die Bildung eines onium-Ylids 23 vorausgeht, das nach Wanderung eines Protons von der β in die α' -Stellung gemäß einer $\alpha'\beta$ -Eliminierung fragmentiert ¹⁾.



Den bei at- und onium-Yliden auftretenden intramolekularen Hydrid- bzw. Protonenverschiebungen sei ein intermolekularer Protonenübertragungsmechanismus, wie er sich beim Hoffmann-Abbau quartärer Phosphoniumsalze ⁹⁾ mit beweglichen H-Atomen in β -Stellung zum Phosphor findet, gegenübergestellt. Hierbei abstrahiert das carbanionische Zentrum des durch α -H-Eliminierung gebildeten onium-Ylids 24 ein Proton aus der β -Stellung eines zweiten Mol Ylids 25 und dieses wiederum das β -Proton des ersteren unter gleichzeitiger Fragmentierung in Triphenylphosphan und Olefin 26.



4. Komplexe mit Betain-Struktur

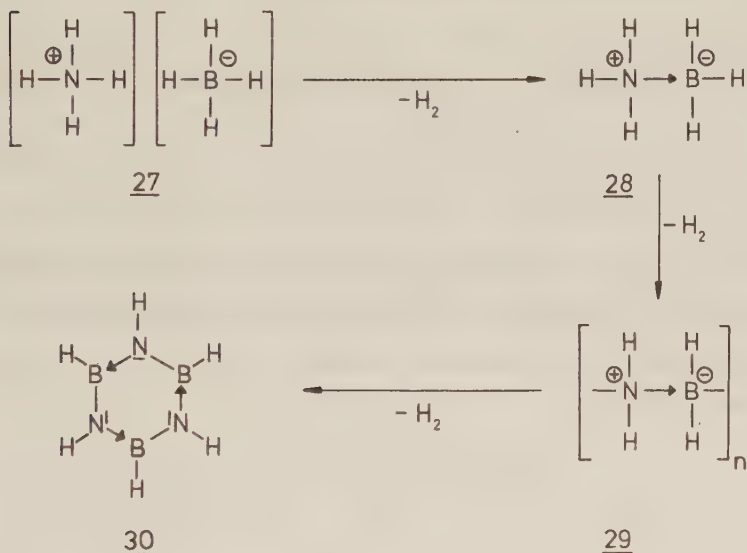
In direktem Zusammenhang mit den at- bzw. onium-Komplexen oder Yliden stehen die at-onium Betaine, d.h. Verbindungen, in deren Molekülen die Plus- und Minus-Ladungen entweder direkt benachbart sind oder an entfernten Orten auftreten. Komplexe des ersten Typs, die auf metallorganischer Basis zugänglich sind,

lassen sich ganz allgemein durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen darstellen, wobei die Rolle der Lewis-Base von Verbindungen mit Elementen der 5. Hauptgruppe als Heteroatom wahrgenommen wird, die im 3-bindigen Zustand noch über ein freies $e^{\ominus}$ -Paar verfügen oder aber von onium-Komplexen, die nach Protonenabstraktion zu einem onium-Ylid mit einer am α -C lokalisierten negativen Ladung führen und Betaine mit lokal getrennten Ladungen liefern. Die Rolle der Lewis-Säuren wird von Elektronenmangelverbindungen mit Elementen aus der 3. Hauptgruppe als Heteroatom übernommen, die nach Reaktion mit der Lewis-Base die negative Ladung tragen, also den at-Teil im Betain darstellen.



Auch an derartigen Betain-Komplexen sollten charakteristische Umlagerungen auftreten, sofern beide oder zumindest ein Heteroatom Wasserstoffe oder leicht bewegliche Abgangsgruppen als Liganden tragen, wobei gemäß dem Wittig'schen at-onium Konzept im onium-Teil des Betains die Wasserstoffe protonenbeweglich, im at-Teil hingegen hydridbeweglich werden sollten. Auf die Übertragbarkeit und Gültigkeit dieses Konzepts und deren synthetische Anwendung wird in den folgenden Kapiteln noch genauer

eingegangen. Eindrucksvoll äußert sich dieser Tatbestand an at-onium-Komplexen wie dem Ammoniumboranat 27, das sich thermisch unter stufenweiser Wasserstoffeliminierung abwandeln läßt ¹⁰⁾. Hierbei wird zunächst das monomere Borazan 28, dann das Polymere 29 und schließlich das Borazol 30 gebildet.

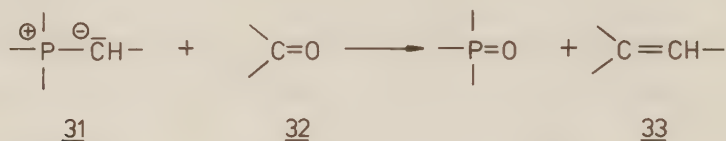


5. Von der onium-Chemie zur at-Chemie

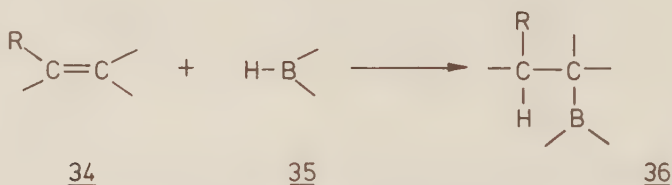
Problemstellung

Wie bereits dargelegt, führt die Protonenbeweglichkeit in onium-Komplexen zu den onium-Yliden, welche die Knüpfung von C-C-Doppelbindungen 33 als eine der wichtigsten Aufbaureaktionen in der

organischen Chemie aus zwei Synthetonen, nämlich dem Ylid 31 einerseits und einer Carbonylverbindung 32 andererseits, ermöglichen. Diese als Wittig-Reaktion ¹¹⁾ bezeichnete Carbonyl-olefinierung ist mittlerweile von grundsätzlicher Bedeutung für die präparative organische Chemie ¹²⁾ und hat auch in industriellen Naturstoffsynthesen Eingang gefunden.



Etwa zur selben Zeit entdeckte H.C. Brown die rasche Anlagerung von Diboran 35 an Alkene 34, die durch etherische Lösungsmittel katalysiert wird und in diesen Solventien rasch und quantitativ verläuft ¹³⁾.



Diese als Hydroborierung bezeichnete Reaktion und die präparative Anwendung der Organoborane 36, die zu äußerst vielseitigen meist at-komplexartigen Zwischenstufen führen, öffnet eine Vielzahl von Wegen zum Aufbau von C-C-Bindungen sowie der Erzeugung von funktionellen Gruppen unter gleichzeitigem Aufbau eines Kohlenstoffskelettes ¹⁴⁾.

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von onium-Yliden über geeignete at-onium-Betaine bzw. at-onium-Komplexe, Organoborane, die nicht oder nur auf Umwegen durch die herkömmliche Methode der Hydroborierung zugänglich sind, darzustellen und nach Überführung in at-Komplex- oder at-Ylid-Zwischenstufen als neuartige Synthone zur C-C-Bindungsknüpfung synthetisch nutzbar zu machen. Hierbei sollte das inverse Verhalten beider Strukturin-kremente im Betain und in den jeweiligen Yliden eine entscheidende Rolle spielen. Ferner sollte geprüft werden, ob und inwieweit durch die Übertragung eines organischen Restes aus einem onium-Komplex zum Bor und damit letztlich auf Olefine die synthetische Anwendbarkeit sowohl der Ylid- als auch der Organoborchemie erweitert und miteinander gekoppelt werden kann.

6. Reaktionen von BX_3 -Derivaten mit Yliden

(Literaturübersicht)

Ylide sind wegen des ausgeprägten Carbanioncharakters der funktionellen Gruppe starke Nucleophile und ausgezeichnete Komplexbildner. Schon frühzeitig bestand erhebliches Interesse an Komplexen der Ylide mit Elektronenmangelverbindungen vom BX_3 -Typ, d.h. im weiteren Sinn mit " BH_3 " und seinen Derivaten als Akzeptoren für das carbanionische Zentrum der onium-Ylide.

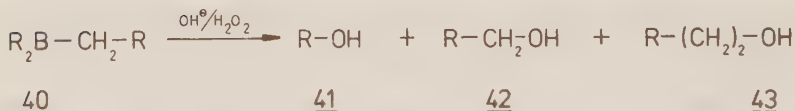
Im folgenden soll auf die Synthese derartiger Betaine und deren Umlagerungs- und Abbaureaktionen, die den Ausgangspunkt für die

vorliegende Arbeit bilden, eingegangen werden. Dabei werden zunächst Reaktionen vorgestellt, die nicht zu einem Betain bzw. einer stabilen und isolierbaren Adduktbildung im Sinne einer Lewis-Säure-Basen-Reaktion führen.

6.1. Reaktionen von BX_3 -Derivaten mit Yliden, die nicht zu einer stabilen Betainbildung führen.

6.1.1. Umsetzung von Trialkylboranen mit Schwefelyliden

Die Umsetzung äquimolarer Mengen Trialkylboran 37 mit Dimethyloxosulfonium-methylid 38 führt über eine instabile und nicht isolierbare Betainzwischenstufe 39 zunächst zum Organoboran 40, dessen oxidative Spaltung die primären Alkohole 41, 42 und 43 liefert.

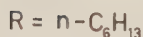
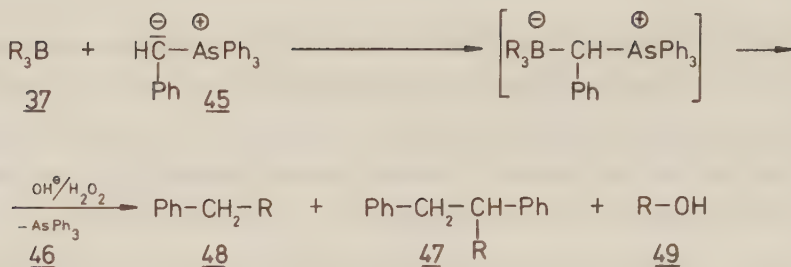


Das Betain 39 stabilisiert sich dabei gemäß dem at-onium-Konzept durch eine rasche anionotrope Wanderung eines Alkylrestes im

Sinne einer Stevens-inversen 1,2-Wanderung vom Bor zum durch den Elektronenzug der Sulfoxogruppierung positivierten Kohlenstoff, wobei Dimethylsulfoxid 44 als neutrale Gruppe austritt ¹⁵⁾. Die Bildung des doppelt homologisierten Alkohols 43 wird von den Autoren mit einer gegenüber der Betainbildung äußerst raschen 1,2-Umlagerung begründet, wobei das gebildete Organoboran 40 nicht umgesetztes Ylid angreift und in einem 2. Umlagerungsschritt schließlich zu 43 abreagiert. Diese unerwünschte Nebenreaktion konnte jedoch durch die Verwendung des reaktiveren Dimethylsulfonium-methylids umgangen werden ¹⁶⁾. Bei Verwendung von Hydridoboranen R_2BH wurde überwiegend die bevorzugte Wanderung von Wasserstoff beobachtet.

6.1.2. Umsetzung von Trialkylboranen mit Arsenyliden

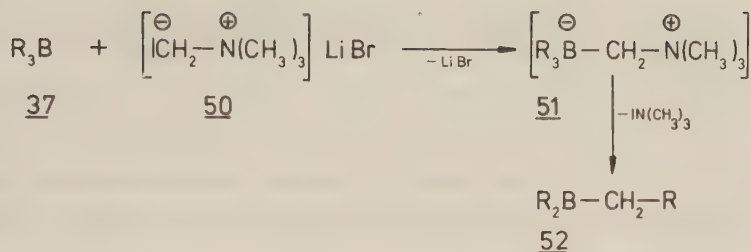
Nach dem gleichen Prinzip verläuft die Umsetzung von Tri-n-hexylboran 37 mit Triphenyl-arsoniumbenzylid 45. Auch in diesem Fall läuft nach Austritt von Triphenylarsin 46 die Bildung des doppelt homologisierten 1,2-Diphenyloctans 47 durch eine zweimalige 1,2-Verschiebung als Nebenreaktion ab. Als Hauptkomponenten werden nach der alkalischen oxidativen Spaltung 1-Phenylheptan 48 neben Hexanol 49 isoliert ¹⁷⁾.



Das Auftreten der beiden Kohlenwasserstoffe 48 und 47 bei der alkalischen Oxidation der zunächst gebildeten Benzylborane wird von den Autoren durch eine alkali-induzierte Dealkylierung erklärt, die durch Gruppen am Bor erleichtert wird, welche eine negative Ladung stabilisieren können, und in diesem Falle schneller als die alkalische Oxidation verläuft.

6.1.3. Umsetzung von Trialkylboranen mit Stickstoffyliden

Etwa zur selben Zeit versuchten Musker und Stevens ^{18, 19)}, aus dem nicht salzfreien Trimethylammoniummethylyd 50 mit verschiedenen Trialkylboranen 37 die Betaine 51 darzustellen, wobei jedoch wie bei den Sulfonium- und Arsoniumyliden nach einer 1,2-Umlagerung die onium-Gruppierung als neutraler Rest bereits bei Raumtemperatur austritt. Die Identifizierung des durch Umlagerung gebildeten Organoborans 52 erfolgte auch hier durch alkalische Oxidation, dabei wurde jedoch keine Homologisierung festgestellt.

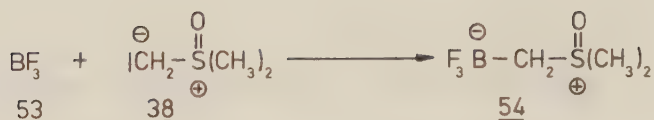


Durch Variation der organischen Reste im Trialkylboran konnten die Autoren nachweisen, daß die Wanderungstendenz für sekundäre Reste größer ist als für primäre, während kaum eine Tendenz für die Wanderung eines Hydridions bei der Umsetzung von 50 mit Hydridoboranden vom Typ R_2BH beobachtet wurde. Der Nachweis eines Betainkomplexes mit BH_3 als Lewis-Säure gelang den Autoren nicht.

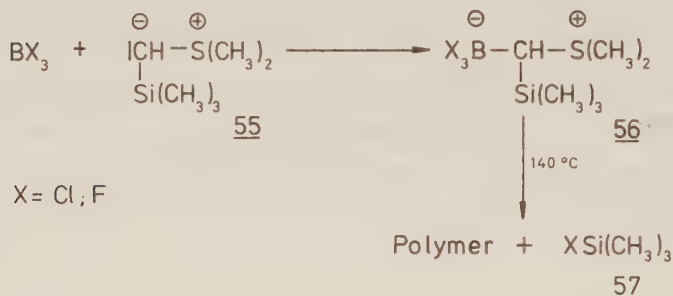
6.2. Reaktionen von BX_3 -Derivaten mit Yliden, die zu stabilen Betainen führen

6.2.1. Umsetzung von Trihaloboranden und Diboran mit Schwefelyliden

Bei der Reaktion von Dimethyloxosulfonium-methylid 38 mit gasförmigem BF_3 53 läßt sich das luftstabile 1:1-Addukt 54 erhalten, mit dem aber keine weiteren Umsetzungen vorgenommen wurden ²⁰⁾.



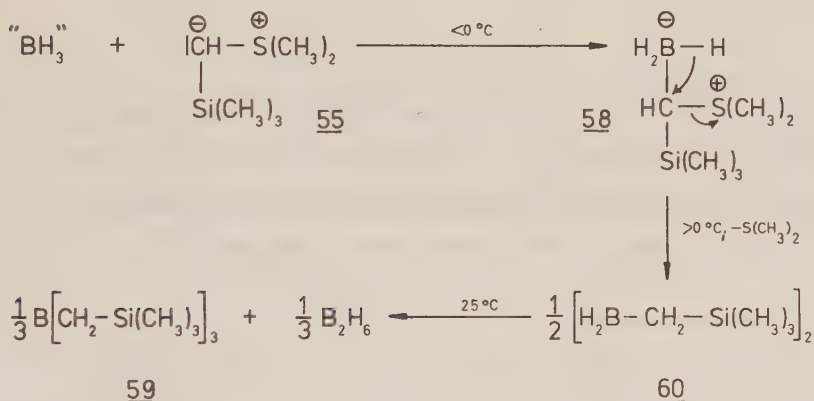
Das durch die analoge Reaktion aus dem silizium-substituierten Dimethylsulfonium-methyloid 55 darstellbare Betain 56 wurde hingegen bei 140°C pyrolysiert, wobei neben einem nicht definierten polymeren Produkt Trimethylfluorsilan 57 isoliert werden konnte ²¹⁾.



Zwar wurde der mechanistische Ablauf der Bildung von F-Si(CH₃)₃ nicht weiter untersucht, denkbar wäre jedoch eine thermische 1,3-Wanderung eines Halogenid-ions vom Bor zum Silicium unter Abspaltung von 57 und der Ausbildung eines X₂[⊖]B=CH-SR₂[⊕]-Strukturelements, das sich durch Polymerisation über die zumindest partiell vorhandene Bor/Kohlenstoff Doppelbindung stabilisiert.

Im Zusammenhang mit der Thematik dieser Arbeit ist auch die Umsetzung von Trimethylsilyl-dimethylsulfonium-methyloid 55 mit

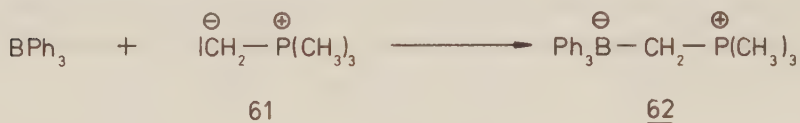
Diboran erwähnenswert, da zwar das Betain 58 bei tiefen Temperaturen als Feststoff isoliert werden konnte, sich jedoch bei Temperaturen $>0^{\circ}\text{C}$ unter 1,2-Hydridverschiebung und Eliminierung von Dimethylsulfid zersetzt. Hierbei konnte die Bildung des dimer vorliegenden sym-Bis-(trimethylsilylmethyl)diborans 60 nachgewiesen werden, das bei Raumtemperatur in Tris-(trimethylsilylmethyl)boran 59 und Diboran disproportioniert ²¹⁾.



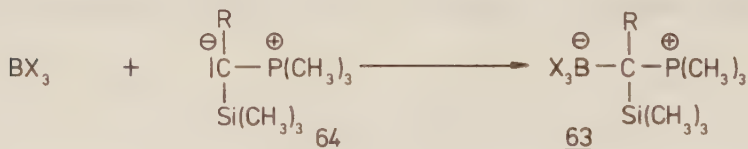
Hervorzuheben ist bei dieser Reaktion, daß die Donorstärke des Dimethylsulfids scheinbar nicht ausreicht, um das Monomere der Verbindung 60 hinreichend durch die Bildung eines at-onium-Komplexes zu stabilisieren, sondern das Boran sein Elektronendefizit durch Dimerisierung unter Ausbildung von 3-Zentren-2-Elektronenbindungen kompensiert.

6.2.2. Umsetzung von BX_3 mit Phosphoryliden

Die Umsetzung von Methylidentrimethylphosphan 61 mit Triphenylboran führt zu einem stabilen Betain 62, das lediglich spektroskopisch untersucht wurde ²²⁾.



Destillier- oder sublimierbare Additionsverbindungen 63 werden bei der Umsetzung einer Reihe verschieden substituierter Trimethylsilyl-methylentrimethylphosphorane 64 mit gasförmigem " BH_3 " oder BF_3 in etherischer Lösung erhalten ²³⁾.

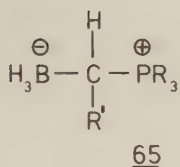


$X = H, F$

$R = H; CH_3; Si(CH_3)_3; P(CH_3)_2$

Auch diese Verbindungen wurden, genauso wie die Betaine 65, die über große thermische Stabilität verfügen, meist unzersetzt schmelzen und somit keine Umlagerungstendenzen zeigen, lediglich spektroskopisch untersucht, wobei im Falle von sterisch anspruchsvolleren Resten eine deutliche Verminderung der Rota-

tionsbarriere gegenüber den freien Yliden festzustellen ist, die sich im Sinne einer Hoffmann-Eliminierung, wie für das Stickstoff-Ylid 23 beschrieben, zersetzen ²⁴⁾.

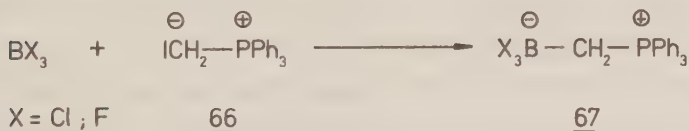


R = CH₃; C₂H₅; i-C₃H₇; n-C₄H₉; i-C₄H₉

R' = H; CH₃

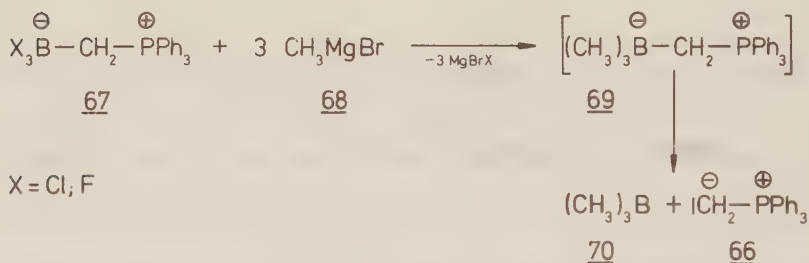
6.2.3. Umsetzung von BX₃ mit Alkylidentriphenylphosphanen

Ylide dieses Strukturtyps wurden von Seyferth und Grim ²⁵⁾ mit Bortrihalogeniden sowie Trialkyl- bzw. Triarylboranen als Lewis-Säuren umgesetzt. Hierbei wurden aus Methylidentriphenylphosphan 66 und Bortrifluorid bzw. Bortrichlorid die luft- und wasserstabilen at-onium-Betaine 67 erhalten, deren Hydrolyseempfindlichkeit beim Übergang vom Fluorid zum Chlorid zunimmt.



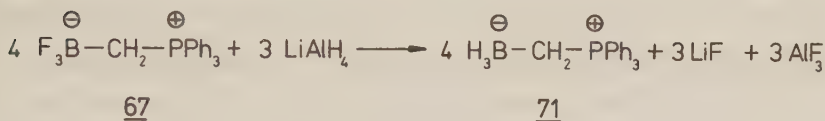
Die anionische Beweglichkeit der Liganden am Bor im Betain 67 führt bei der Umsetzung mit Aryl-Grignardverbindungen unter Aus-

tausch des Halogens gegen Arylreste zu den stabilen Triarylboranaddukten, bei Verwendung von Methylmagnesiumbromid 68 hingegen zerfällt das Betain 69, das dabei nicht isoliert werden konnte, in das Ylid 66 und Trimethylboran 70. Auch durch direkte Umsetzung von 66 mit Trialkylboranen wie z.B. 70 konnten die entsprechenden Addukte 69 nicht dargestellt werden, während die Addition von Triphenylboran an 66 die stabilen Betaine liefert.



Da die Addukte aus Trialkylboran an Triphenylphosphoniumylide somit weder durch Alkylierung des Betains 67 mit Grignardverbindungen noch durch eine direkte Synthese darstellbar sind, der Übergang zu Arylresten jedoch in beiden Fällen die entsprechenden stabilen Triarylbetaine liefert, liegt die Vermutung nahe, daß die Stabilität der Boranaddukte in erster Linie von der Fähigkeit der Substituenten im at-Teil des Betains abhängig ist, die negative Formalladung am Boratom zu stabilisieren. Eine Mittelstellung zwischen Aryl- und Alkylresten hinsichtlich dieser stabilisierenden Wirkung sollte hierbei Wasserstoff als Substituent einnehmen.

Demzufolge führt die Reduktion der Betaine 67 mit Lithiumaluminiumhydrid zu den stabilen Alkylidentriphenylphosphoran-boranen 71, die aber auf anderem Wege einfacher und in besseren Ausbeuten zugänglich sind.

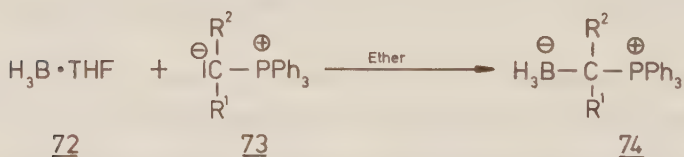


Die gegenüber den Triarylboranbetainen etwas verminderte Stabilität der Trihydroboran-addukte 71 sollte unter diesem Gesichtspunkt Anlaß für eine Reihe von Folgereaktionen geben, die sie als geeignete Bindeglieder zwischen onium- und at-Chemie zu synthetisch wertvollen Bausteinen machen, mit deren präparativer Anwendung sich die vorliegende Arbeit beschäftigt.

7. Die Darstellung von Alkylidentriphenylphosphoran-boranen

1961 gelang Hawthorne ²⁶⁾ die Synthese von Addukten aus "BH₃" sowie Dekaboran ²⁷⁾ an Alkylidentriphenylphosphorane durch direktes Einleiten von gasförmigem in situ erzeugten Diboran in etherische Ylid-Lösungen, wobei der Borangenerator unmittelbar mit dem eigentlichen Reaktionsgefäß verbunden wird. Diese aufwendige in situ Darstellungsmethode stößt jedoch vor allem,

wenn die Synthese in größerem Maßstab durchgeführt wird, auf eine Reihe von präparativen Schwierigkeiten, wie die Verwendung eines nicht wiederverwertbaren doppelten Überschusses an Ausgangssubstanzen zur Darstellung von Diboran sowie die zwangsläufige Entwicklung von überschüssigem Diboran selbst, da die Erzeugung durch ein "Nachreagieren" der Reaktanten im Generator nicht exakt kontrollierbar ist. Darüber hinaus kann die Gefahr der Zusetzung des Einleitungssystems zur vorgelegten Ylidlösung durch das in Ether nicht lösliche Betain in einer geschlossenen Apparatur nicht ohne weiteres beseitigt werden. Diese Schwierigkeiten lassen sich jedoch durch die Verwendung einer über längere Zeit bei tiefen Temperaturen haltbaren BH_3 -Tetrahydrofuranlösung, auf deren Darstellung im folgenden noch genauer eingegangen wird, umgehen. Die Erzeugung von Diboran als Addukt an THF 72 erfolgt damit also getrennt von der Umsetzung mit den Alkylidentriphenylphosphoranen 73, wodurch eine problemlose und gut kontrollierbare Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74 selbst in größerem Umfange möglich ist.



Hierbei verdrängt das Alkylidentriphenylphosphoran 73, das als Anion betrachtet werden kann, welches durch Wechselwirkung ²⁸⁾ mit dem benachbarten Triphenylphosphoniumrest stabilisiert wird,

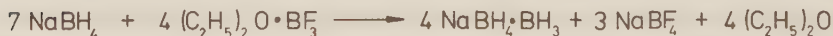
als starke Lewis-Base den schwächeren Donor Tetrahydrofuran aus dem BH_3 -THF-Komplex 72 unter Bildung des Betains 74 in einer Lewis-Säure-Basenreaktion. Die Umsetzung erfolgt meist in Ether als Lösungsmittel, da durch die Unlöslichkeit des Betains in diesem Solvens die Einstellung eines möglichen Dissoziationsgleichgewichts von 74 zu 72 und 73, wie für die Trialkylboranaddukte 69 beschrieben, verhindert wird. Daß eine Rückdissoziation zumindest in geringem Ausmaß nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, wird durch die Beobachtung erhärtet, daß vor allem, wenn die Ylide 73 mit Organolithiumverbindungen dargestellt wurden, d.h. nicht salzfrei waren, bei längerem Stehen der nach beendeter Umsetzung vollkommen entfärbten Reaktionsmischung die charakteristische Ylidfarbe wieder auftritt. Bei erneuter Zugabe geringster Mengen BH_3 -THF-Komplex tritt jedoch wieder sofortige Entfärbung ein. Möglicherweise wird die Rückdissoziation durch die Anwesenheit von Lithiumsalzen begünstigt. Die gebildeten Betaine 74 fallen aus etherischer oder auch benzolischer Lösung als fast farblose feinstkristalline Feststoffe aus, die in Wasser unlöslich sind und hiervon nicht oder bei Raumtemperatur nur äußerst langsam hydrolysiert werden. Die Addukte 74 sind nicht löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, jedoch gut löslich in CHCl_3 und CH_2Cl_2 sowie bei höherer Temperatur in Aceton, aus dem sie unter Zusatz von Wasser umkristallisiert werden können. Um die thermische Belastung der Verbindungen möglichst gering zu halten, wird jedoch meist aus Methylenchlorid/Petrolether umkristallisiert.

Darstellung von Boran-Tetrahydrofuran

Diboran läßt sich im Gegensatz zu früheren Methoden ^{28, 29)} relativ leicht und in guten Ausbeuten nach einer von H.C. Brown ^{30, 31)} entwickelten Methode aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid-etherat in Diglyme als Lösungsmittel darstellen.



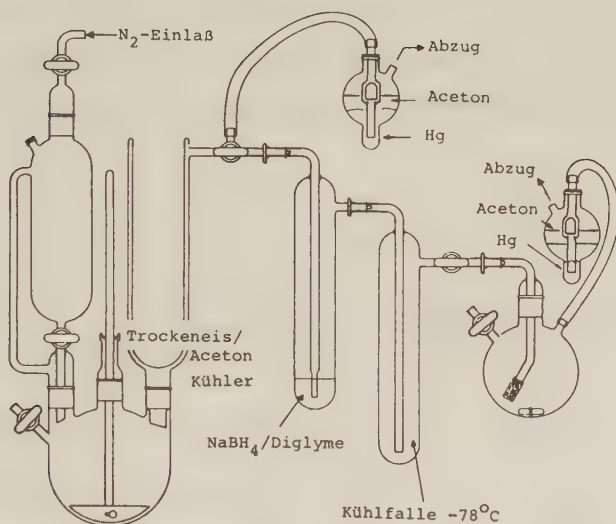
Dabei wird durch die starke Lewis-Säure BF_3 die schwächere, nämlich Diboran, in einer zweistufigen Reaktion in Freiheit gesetzt. Diboran wird erst dann entwickelt, wenn der gemäß folgender Gleichung



gebildete Komplex aus NaBH_4 und BH_3 durch weiteres Bortrifluorid-etherat zersetzt wird.

Zur Darstellung wird dabei eine von H.C. Brown ⁷⁵⁾ ausführlich beschriebene, etwas modifizierte Ganz-Glas-Apparatur verwendet, die, wie die folgende Skizze zeigt, im wesentlichen aus dem eigentlichen Generator, einem Reinigungssystem und dem mit THF beschickten Auffanggefäß sowie zwei mit Aceton gefüllten kombinierten Hg-Rückschlag- bzw. Überdruckventilen besteht.

Apparatur zur Darstellung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$

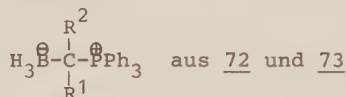


Um eine kritische Ansammlung von Diboran während der Reaktion zu vermeiden, wird das Diboran mit einem schwachen Stickstoffstrom, der während der ganzen Reaktion aufrecht erhalten wird, in die THF-Lösung überführt.



Die Konzentrationsbestimmung der BH_3 -THF-Lösung erfolgt dabei durch gasvolumetrische Messung des aktiven Wasserstoffs, wie an anderer Stelle für die Betaine 74 beschrieben. Eine Übersicht über die Strukturen, die Schmelzpunkte sowie die Ausbeuten der auf diesem Weg dargestellten Betaine 74 gibt die folgende Tabelle.

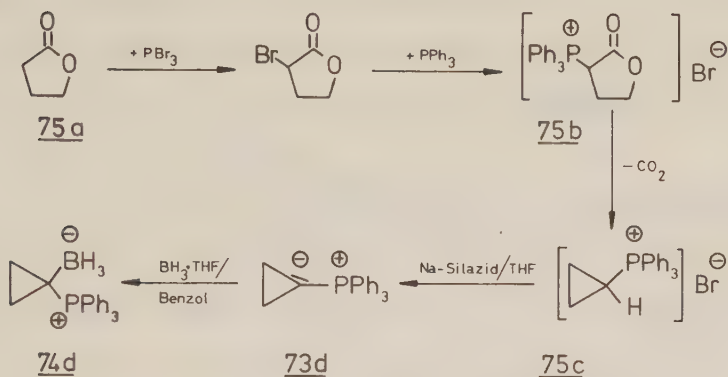
Tab. 1: Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74



	R^1	R^2	Schmp.[°C]	akt. H	Ausb.[%]
<u>74a</u>	$-\text{CH}_3$	H	172	3.02	93
<u>74b</u>	$-\text{C}_5\text{H}_{11}$	H	140	2.96	89
<u>74c</u>	$-\text{Ph}$	H	143-145	2.98	92
<u>74d</u>	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	113	2.91	93
<u>74e</u>	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-$	225-228	2.89	82

Die Ausbeuten beziehen sich für die Addukte 74a-d auf die eingesetzten Phosphoniumsalze, beim Cyclopropylidentriphenylphosphoran-boran 74e auf das entsprechende isolierte Ylid 73d. Diese wurden bei 74a und 74b sowie 74d mit Butyllithium, für 74c nach der Natriumamid-methode ³²⁾ und bei 74e nach der Natrium-silazidmethode ³³⁾ aus Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid 75c, das durch Bromierung von γ -Butyrolacton 75a, anschließende

Überführung in das Phosphoniumsalz 75b und Decarboxylierung zugänglich ist ³²⁾, dargestellt.



Bestimmung d. aktiven Wasserstoffs

Da in den Betainen 74 gemäß dem Wittig'schen at-onium-Konzept die am Bor gefundenen Wasserstoffe hydridisch reagieren, kann neben spektroskopischen Methoden der bei der sauren Hydrolyse entwickelte Wasserstoff gasvolumetrisch bestimmt werden und somit zum Nachweis des BH_3^- -Strukturelements im at-Teil des Betains herangezogen werden. Hierzu wird eine analytische Gasburette mit Niveauregulierung verwendet, die, um Lösungsmitteldämpfe von der Sperrflüssigkeit fernzuhalten, über eine Kühlfalle und einen Rückflußkühler mit dem Hydrolysegefäß verbunden ist ⁷⁵⁾. Die Hydrolyse von Festsubstanzen wie den Ylid- BH_3^- -

Addukten 74 erfolgt durch Zugabe einer Mischung aus Methanol und verdünnter H_2SO_4 durch ein Gummiseptum zu dem vorher genau in das Hydrolysegefäß eingewogenen Feststoff. Jede B-H-Bindung entwickelt hierbei ein Moläquivalent und demgemäß alle Betaine 74 ca. 3 Moläquivalente Wasserstoff. Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{Moläquivalente } H_2 = \frac{(P_1 - P_{H_2O}) \cdot (273) \cdot (V_{H_2} - V_B)}{760 (T) \cdot 22,4 \cdot m}$$

Es bedeuten

P_1 = Atmosphärendruck (mmHg)

P_{H_2O} = Wasserdampfdruck bei der Temperatur T ($^{\circ}K$)

V_{H_2} = gemessenes Wasserstoffvolumen

m = Molzahl des eingewogenen Feststoffs

V_B = Volumen, das von der eingespritzten Lösung verdrängt wird

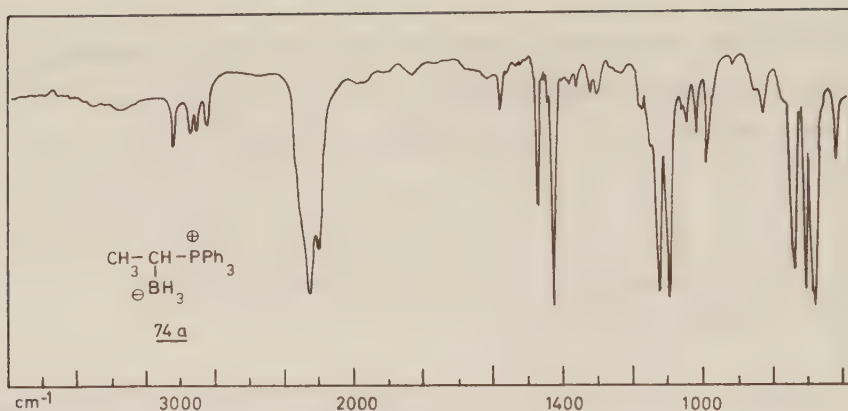
T = Wassertemperatur in der Gasbürette ($^{\circ}K$)

Die Konzentrationsbestimmung der BH_3 -THF-Lösung wird auf analoge Weise durchgeführt. Da die Hydrolyse von BH_3 mit Wasser jedoch in zwei Stufen verläuft, wobei das dritte Hydrid nur äußerst langsam reagiert, in Gegenwart eines Polyalkohols wie Glycerin, aber alle drei B-H hinreichend schnell hydrolysiert werden ⁷⁵⁾, wird als Hydrolyselösung eine 1:1-Mischung aus Glycerin und Wasser vorgelegt. Ersetzt man in der obigen Gleichung die Mol-

zahl m des eingewogenen Feststoffs durch $m = 3 V_A$, wobei V_A das Volumen der eingespritzten BH_3 -Lösung bedeutet, so läßt sich die Molarität an $BH_3 \cdot THF$ direkt berechnen.

7.1. Spektroskopische Daten der Alkylidentriphenyl- phosphoran-borane 74

In allen IR-Spektren ist das $BH_3^\ominus$ -Strukturelement im at-Teil der Betaine an den charakteristischen B-H-Streckschwingungen, die eine intensive Absorption mit dem Zentrum bei 2240 cm^{-1} erzeugen, deutlich zu erkennen ³⁴⁾. Als weitere intensive Banden sind die P-C-Streck- und Deformationsschwingungen bei 1430 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} beobachtbar, wie sie auch in Phosphoniumsalzen mit aromatischen Substituenten am Phosphor auftreten und die somit auf den vierbindigen Bindungszustand des Phosphors im onium-Teil des Moleküls hinweisen. Die restlichen Schwingungsbanden lassen sich den C-H-Schwingungen im Kohlenstoffskelett sowie den aromatischen Substituenten (3050 , 1580 , 1480 und 700 cm^{-1}) zuordnen.



IR-Spektrum von Ethylidetriphenylphosphoran-boran 74a

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Im Protonenresonanzspektrum des Ethylidetriphenylphosphoran-borans 74a sollten gemäß der Anzahl der nicht äquivalenten Protonenarten vier verschiedene Signale auftreten, wobei die aromatischen Protonen das intensivste Signal bilden. Im ^{13}C -Spektrum sind die Kohlenstoffresonanzen der aromatischen Systeme in ihrem durch die ^{13}C - ^{31}P -Kopplung verursachten und für das Triphenylphosphonium-strukturelement charakteristischem Aufspaltungsmuster bei tiefem Feld zu erkennen.

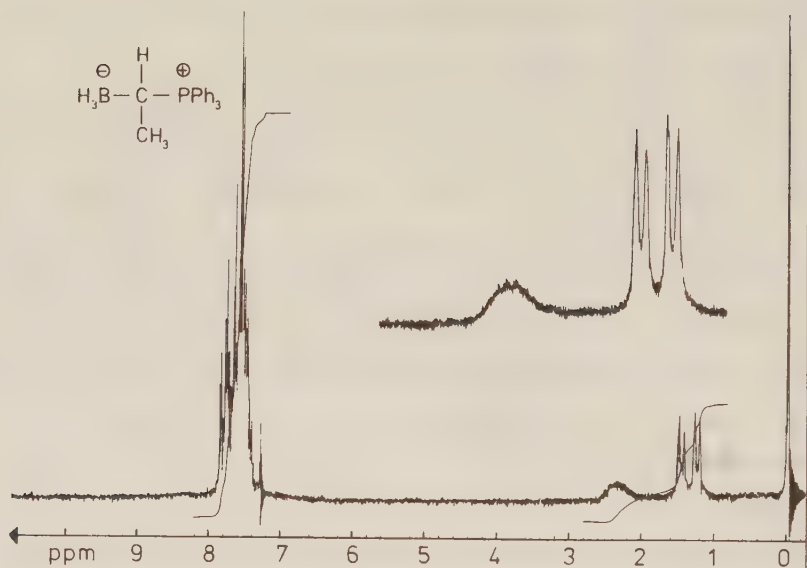
Die Methylgruppe ist im ^1H -Spektrum anhand ihrer Doppeldublettstruktur, die durch die β -Kopplung mit dem ^{31}P -Kern ($J = 21 \text{ Hz}$) sowie durch die kleinere ^3J -Kopplung mit dem Nachbarproton ($J = 7 \text{ Hz}$) hervorgerufen wird, relativ leicht zuzuordnen. Auch

im ^{13}C -Spektrum ist die β -Kopplung des ^{13}C -Kerns der Methylgruppe mit dem Phosphor, wenn auch lediglich mit einer Kopplungskonstante von 3 Hz beobachtbar, wodurch das Signal des ^{13}C -Kerns zu einem Dublett aufgespalten wird.

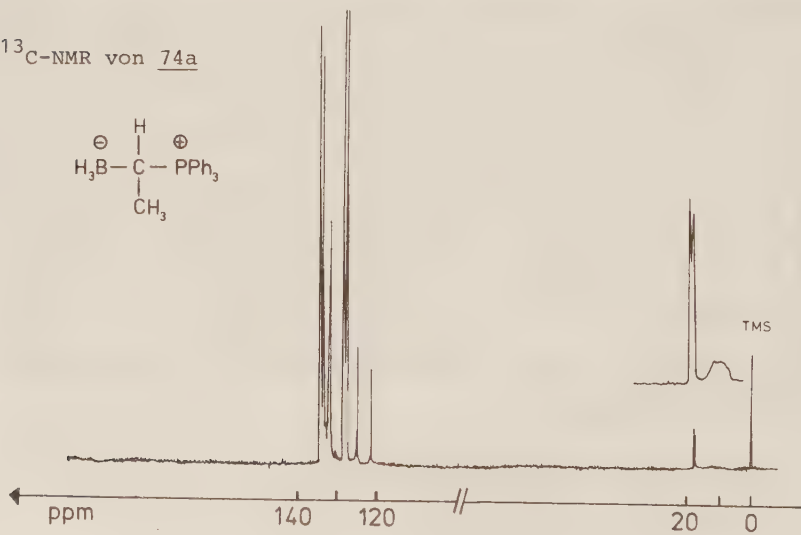
Im ^1H - wie auch im ^{13}C -Spektrum erscheint das Proton bzw. der ^{13}C -Kern des C-Atoms zwischen Bor und Phosphor als stark verbreitertes Signal, das keinerlei Feinstruktur mehr aufweist und im ^{13}C -Spektrum wegen der kurzen Relaxationszeit des benachbarten ^{11}B -Kerns ³⁷⁾ erst nach sehr langen Accumulationszeiten erkennbar ist. Die Signalform läßt sich in beiden Fällen auf die unmittelbare Nachbarschaft des ^{31}P - sowie des ^{11}B -Kerns mit dem betrachteten ^{13}C -Atom und im Fall der Protonenresonanz auf die zusätzliche Kopplung mit der benachbarten Methylgruppe zurückführen.

Somit treten im ^1H -Spektrum lediglich drei Signalgruppen auf, die Protonen der BH_3 -Gruppe sind also nicht beobachtbar, da sie ein äußerst breites und wenig intensives Resonanzsignal erzeugen. Dieses Verhalten, das auch an ähnlichen Verbindungen festgestellt wurde ³⁵⁾, wird wahrscheinlich durch den Kernspin des ^{11}B -Kerns von $\frac{3}{2}$, wodurch die ^1H -Resonanz der BH_3 -Gruppe zu einem Quartett aufgespalten würde, sowie durch die erfahrungsgemäß großen B-H-Kopplungskonstanten von ca. 100 Hz verursacht ³⁶⁾. Die infolge des Quadropolmoments der Borkerne relativ kurzen Relaxationszeiten bewirken darüber hinaus eine zusätzliche starke Verbreiterung der Signale.

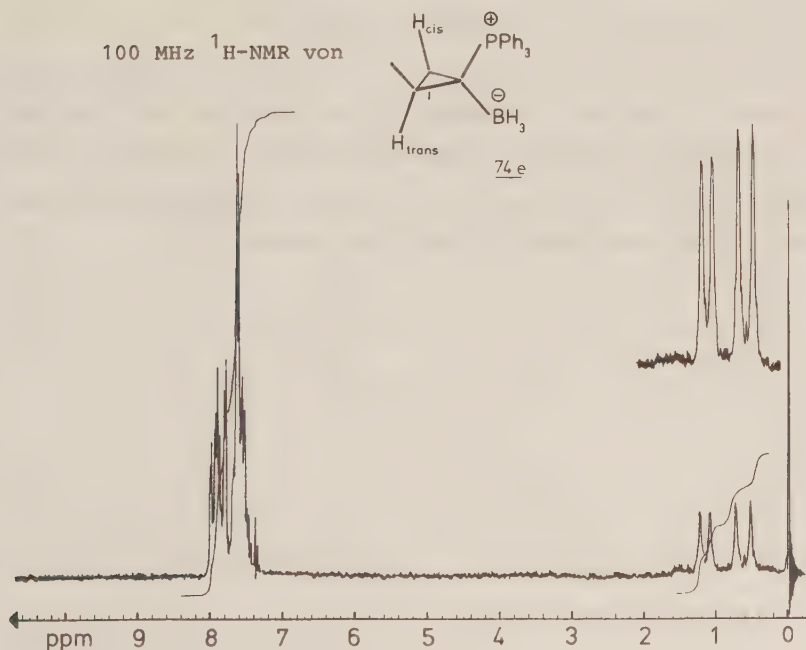
100 MHz ^1H -NMR von 74a



^{13}C -NMR von 74a



Auch im ^1H -Spektrum des Cyclopropylidentriphenylphosphorborans 74e sind die Resonanzen der BH_3 -Protonen nicht auffindbar. Die Methylenprotonen des Dreirings sind durch die starre Struktur des Cyclopropan-Systems nicht mehr äquivalent. Dies äußert sich weniger in der Feinstruktur der Signale, die durch geminale und vicinale Kopplungen der Protonen untereinander hervorgerufen wird, als in den getrennten Absorptionen der zum Phosphor cis- bzw. trans-ständigen Protonen. Eine Zuordnung kann anhand der unterschiedlichen Werte für die β -Kopplungskonstante mit dem ^{31}P -Kern erfolgen, die für die bei tieferem Feld absorbierenden cis-ständigen Protonen 15 Hz, für die trans-ständigen hingegen 21 Hz beträgt.



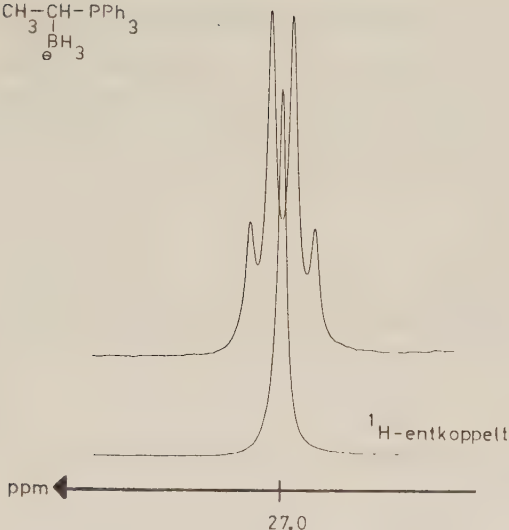
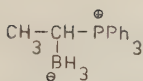
^{31}P -NMR-Spektren

Die Absorption des ^{31}P -Kerns im onium-Teil der Betaine liefert eine einzige scharfe Resonanz im Bereich zwischen $\delta = +39$ und $+27$ ppm, in dem auch die ^{31}P -Resonanzfrequenzen von Phosphoniumsalzen oder von Alkylidentrialkylphosphoran-boranen wie 66 auftreten 24).

^{11}B -NMR-Spektren

Umgekehrt zu den ^{31}P -Resonanzen fällt die chemische Verschiebung der ^{11}B -Kerne in das Gebiet der Boranate 36) und bestätigt somit die zwitterionische Natur dieser at-onium Betaine. Die Quartettstruktur der ^{11}B -Resonanz mit einer B-H-Kopplungskonstanten von ca. 80-90 Hz beweist die Beibehaltung aller drei H-Atome am Boratom. Das wasserstoffentkoppelte Spektrum liefert ein durch die schwache β -Kopplung mit dem ^{31}P -Kern ein geringfügig verbreitertes Singulett und damit einen weiteren Hinweis auf das B-C-P-Strukturelement in den Betainen 74.

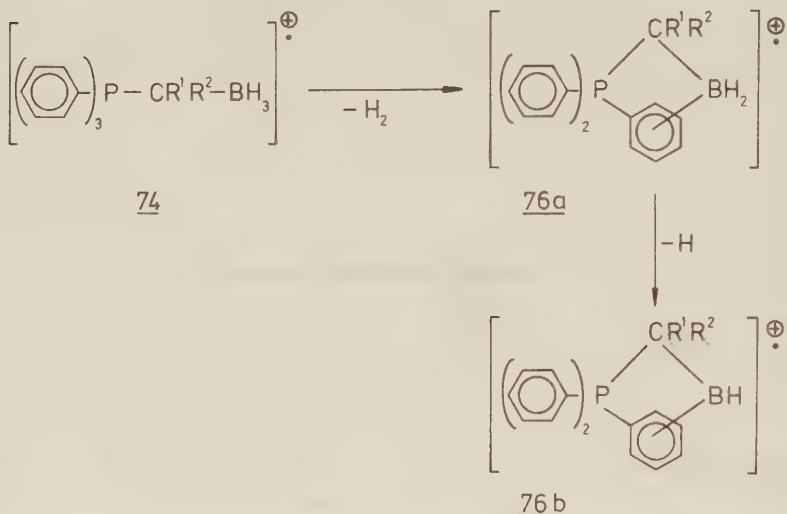
^{11}B -NMR von 74a



Massenspektren

Die Fragmentierung der Betaine 74 im Massenspektrum zeigt eine auffallende Parallelität zu den von Schmidbaur ²⁴⁾ untersuchten Alkylidentrialkylphosphoran-boranen 66. Zwar werden die Molekülionen als Ionen höchster Masse registriert, - eine Ausnahme bildet hierbei das Cyclopropylidentriphenylphosphoran-boran 74e, das im Elektronenstoß-Massenspektrum kein Molekülion zeigt, wohl aber im Feld-desorptionsspektrum - , sie stellen jedoch nicht den Basispeak dar, sondern werden bezüglich ihrer Intensität von Ionen mit nur ein, zwei oder drei Masseneinheiten kleineren m/e -Werten übertroffen. Wahrscheinlich verläuft die

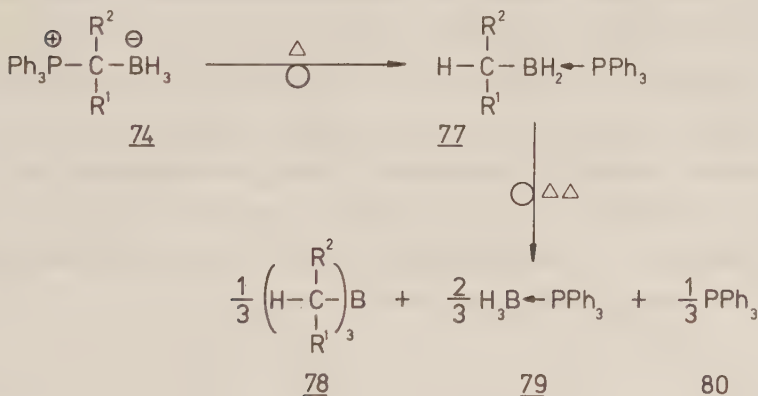
Abspaltung von molekularem Wasserstoff und möglicherweise eines weiteren H-Atoms über die folgenden Zwischenstufen 76a und 76b, wobei sich der Phenylring ähnlich einer Alkylgruppe an der Abspaltung beteiligt.



Die B-H-Bindungen stellen somit hinsichtlich ihrer Bindungsfestigkeit die schwächsten Struktureinheiten in den Betainen dar, in deren Massenspektren das $[\text{PPh}_3]^{\oplus}$ -Fragment ($m/e = 262$) als intensivstes Ion auftritt und zusammen mit dem Verlust der BH_3 -Gruppe ($- 14$ m/e-Einheiten) weitere charakteristische Fragmente bildet.

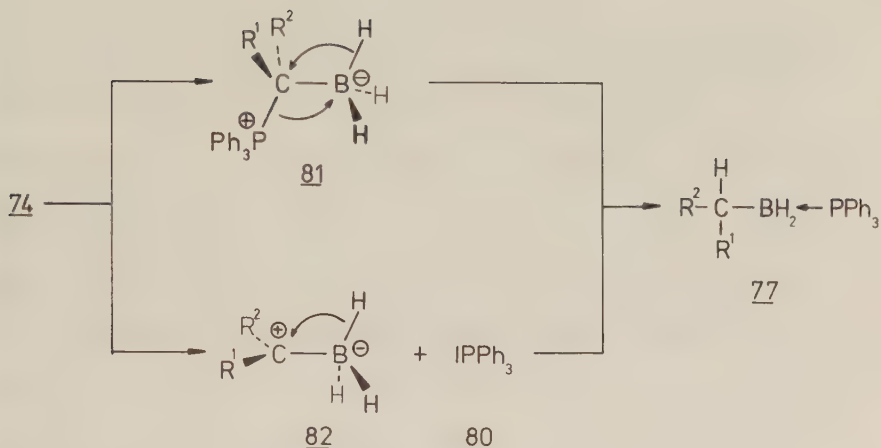
8. Die Chemie der Alkylidentriphenylphosphoran-borane

1967 fanden Köster und Rickborn ³⁸⁾, daß beim Erhitzen von Methylidentriphenylphosphoran-boran 74, ($R^1=R^2=H$) sowie Benzylidentriphenylphosphoran-boran 74c ($R^1=C_6H_5$, $R^2=H$) in Chlorbenzol klare Lösungen entstehen, die bei der sauren Hydrolyse zwei Moläquivalente Wasserstoff entwickeln. Sie schlossen daher auf die Bildung des Zwischenproduktes 77, das jedoch weder isoliert noch hinsichtlich seines chemischen Verhaltens weiter untersucht wurde, da der Bildung des Zwischenproduktes 77 eine relativ rasche Disproportionierungsreaktion unter Alkylwanderungen zu freiem Trialkylboran 78, einem Addukt aus Boran an Triphenylphosphan 79 sowie Triphenylphosphan 80 nachgelagert ist.



8.1. Die Umlagerung der Alkyldentriphenylphosphan-borane

Da die Betaine 74, wie bereits diskutiert, bezüglich ihrer Stabilität eine Mittelstellung zwischen den Triarylboranaddukten und den nicht synthetisierbaren Trialkylboranaddukten 69 einnehmen, kann die hydridische Beweglichkeit der Wasserstoffatome im at-Teil der Betaine somit thermisch ausgelöst werden und führt zu einer 1,2-Hydridverschiebung vom Bor zum Kohlenstoff. Ob bei dieser zur Stevens-Umlagerung invers verlaufenden anionischen 1,2-Wanderung die neutral austretende Gruppe Triphenylphosphan 80 simultan zur Umlagerung eliminiert wird 81, oder möglicherweise die C-P-Bindung thermisch soweit gelockert wird, daß intermediär eine instabile at-Ylid-Zwischenstufe 82 durchlaufen wird, die sich durch eine rasche Hydridverschiebung stabilisiert, kann anhand des vorliegenden Materials nicht ohne weiteres entschieden werden. Während bei einem synchronen Reaktionsablauf der Übergangszustand durch ein Maximum im Energieprofil der Umlagerungsreaktion gekennzeichnet ist, sollte die Existenz des hypothetischen at-Ylids 82 das Auftreten eines flachen Energieminimums in der Nähe des Übergangszustandes bedingen, wie von Matteson et al.³⁶⁾ für die analoge Umlagerung von α -Bromoalkylboranen postuliert wurde.



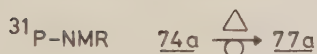
Von besonderer Bedeutung scheint in diesem Zusammenhang der Einfluß der Substituenten am Phosphor auf die Stabilität des Betains bzw. die Basizität der austretenden Phosphangruppe zu sein, da an den von Schmidbaur ²⁴⁾ untersuchten Alkyldientrialkylphosphoran-boranen 66 derartige Umlagerungen nicht beobachtet werden konnten, sondern diese Verbindungen teilweise unzersetzt sublimierbar sind. Dieser Unterschied bezüglich der Reaktivität der Betaine 74 und 66 scheint jedoch plausibel, wenn man berücksichtigt, daß der Trialkylphosphanrest im Vergleich zum Triphenylphosphan die schlechtere, d.h. stärker basische Abgangsgruppe darstellt und den Bruch der P-C-Bindung erschwert. Des weiteren scheint die Lewis-Basizität der neutral austretenden Gruppe nicht nur einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität der Betaine, sondern auch auf die bei der Umla-

gerung gebildeten Addukte 77 auszuüben. Während bei den silylierten Sulfoniumbetainen 59, auf deren geringe Stabilität bereits hingewiesen wurde, die Umlagerung und die sich daran anschließende Disproportionierungsreaktion bereits bei wesentlich tieferen Temperaturen eintritt und somit als Folge der geringen Basizität und damit Donorstärke des gebildeten Dimethylsulfids betrachtet werden kann, erfolgt bei den Betainen 74 eine Rekombination des Triphenylphosphans 80 mit dem Monoalkylboran im Sinne einer Lewis-Säure-Basen-Reaktion. Der Verlauf der Umlagerung wird also sowohl von den Eigenschaften der austretenden Gruppe bzw. der Festigkeit der $C-X^{\oplus}$ -Bindung im Betain als auch von der Stabilität der durch Rekombination mit der Abgangsgruppe neu gebildeten B-X-Bindung entscheidend beeinflusst. Schlechte Abgangsgruppen im onium-Teil des Betains wirken hinsichtlich der Umlagerung reaktionsverzögernd, gute Abgangsgruppen hingegen reaktionsbeschleunigend. Die Donorstärke der Abgangsgruppe entscheidet hierbei darüber, ob die Reaktion zu hinreichend stabilen Umlagerungsprodukten führt, oder eine anschließende Stabilisierung durch eine Disproportionierungsreaktion erfolgt. In der Reihe PR_3 ($R = \text{Alkyl}$), PPh_3 sowie $S(CH_3)_2$ sollte daher der Übergang zu aromatischen Substituenten am Phosphor eine Reaktionsbeschleunigung hinsichtlich der Umlagerung gegenüber dem PR_3 -Rest, jedoch eine Verzögerung der Disproportionierungsreaktion gegenüber dem $S(CH_3)_2$ -Rest bedingen.

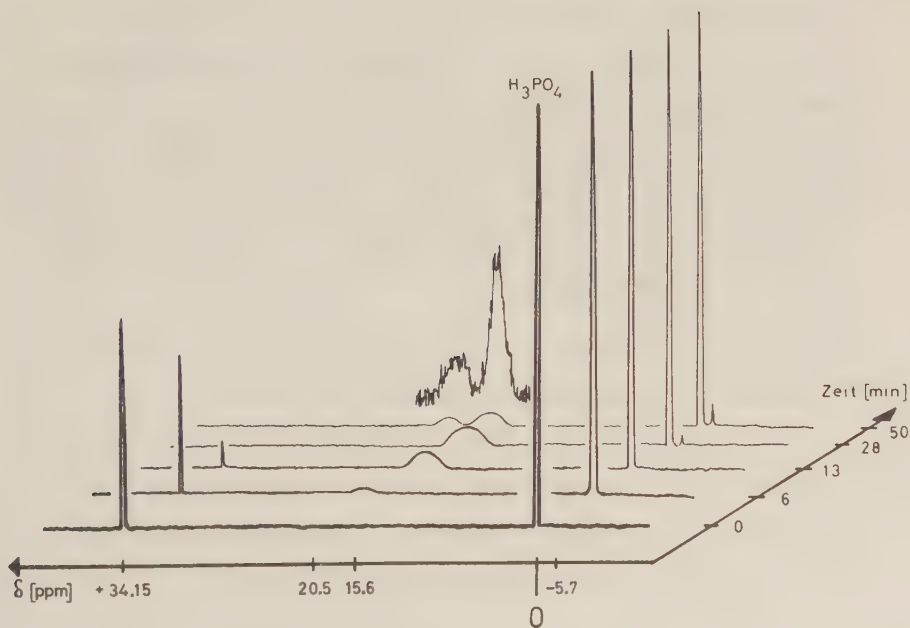
Die präparative Anwendbarkeit dieser Umlagerungsreaktion ist somit in erster Linie davon abhängig, ob es gelingt, kontrollierte thermische Umlagerungsbedingungen zu finden, die es er-

möglichen, den Verlauf der Reaktion auf der Stufe der Mono-alkylboran-triphenylphosphanaddukte 77 rechtzeitig, bevor eine Disproportionierung eintreten kann, zu unterbrechen.

Eine geeignete Sonde für die NMR-spektroskopische Verfolgung der Umlagerung stellt hierbei der ^{31}P -Kern dar, dessen chemische Umgebung im zeitlichen Verlauf dieser Reaktion den größten Veränderungen unterworfen ist, wie im folgenden am Beispiel des Ethylidentriphenylphosphoran-borans 74a gezeigt wird.

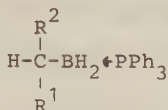


in Chlorbenzol bei 130 °C



Beim Erhitzen der Verbindung 74a in Chlorbenzol auf 130°C bildet sich neben der Resonanzlinie der Ausgangsverbindung bei 34,15 ppm nach ca. 6 Min. ein neues breites Signal mit Maximum bei 15,6 ppm, während die Signalhöhe der Ausgangsverbindung geringer wird. Nach ca. 28 Min. ist die Resonanzlinie der Ausgangssubstanz verschwunden und nur noch das Signal des Monoethylboran-triphenylphosphanadduktes 77a zu beobachten, das infolge der nunmehr direkten ^{31}P - ^{11}B -Kopplung der beiden Heteroatome, von denen die Borkerne ein relativ großes Quadropolmoment besitzen, stark verbreitert ist. Zu diesem Zeitpunkt ist die Umlagerung quantitativ verlaufen. Bereits wenige Minuten später tauchen zunächst noch schwer erkennbar zwei neue Signale auf, ein breites, das sich dem bei der Disproportionierung entstehenden Addukt aus Boran an Triphenylphosphan 79 zuordnen läßt sowie eine scharfe Linie bei -5,7 ppm, die die Bildung von freiem Triphenylphosphan 80 anzeigt. Auf diese Weise konnten für die in 7.1 synthetisierten Betaine 74a-d gezielte Umlagerungsbedingungen gefunden werden ⁴⁰⁾. Eine Übersicht über die Umlagerungszeiten und die jeweiligen Umlagerungstemperaturen gibt die folgende Tabelle 2.

Tab. 2: Reaktionsbedingungen für die thermische Umlagerung
von 74

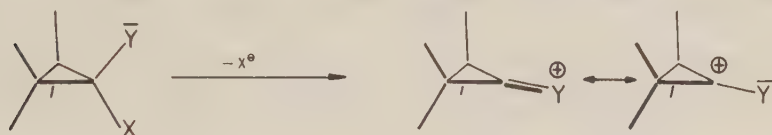


	R ¹	R ²	Zeit [min]	Temp.[°C]
<u>77a</u>	-CH ₃	H	30	131
<u>77b</u>	-C ₅ H ₁₁	H	25	131
<u>77c</u>	-Ph	H	20	100
<u>77d</u>	-CH ₃	-CH ₃	12	100
<u>77e</u>	-CH ₂ ——— CH ₂ -		> 3 · 10 ³	131

8.2. Diskussion der Ergebnisse

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, ist sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit wie auch die Umlagerungstemperatur von der Fähigkeit der Substituenten R¹ und R² abhängig, positive Ladungen am benachbarten C-Atom induktiv oder mesomer zu stabilisieren. Möglicherweise wird dabei durch Elektronendonatorgruppen wie (R¹=R²=CH₃) oder (R¹=Ph, R²=H) die zum Erreichen des Übergangszustandes notwendige Aktivierungsenergie gesenkt, was darauf hindeuten könnte, daß an diesem eine at-Ylid Zwischenstufe 82 beteiligt ist, deren Stabilität die Größe der Aktivierungsenergie zumindest mitbestimmt. Für R¹=R²=CH₃ tritt eine langsame Umlagerung bei mehrwöchigem Stehen bei Raumtemperatur ein.

Es konnte jedoch gezeigt werden, daß derartige Solvolysereaktionen, wenn die daran beteiligten Anionen oder Solventien starke Nucleophile sind und Y eine starke Elektronendonatorgruppe 85, wie sie der p-Tolyl- oder p-Anisylrest darstellt, unter Erhalt des cyclischen Systems ablaufen. Hierbei wird die Bildung des vielumstrittenen Cyclopropylkations 86 als mesomeriestabilisierte Zwischenstufe angenommen ^{44, 45}).



85 Y= p-Tolyl, p-Anisyl

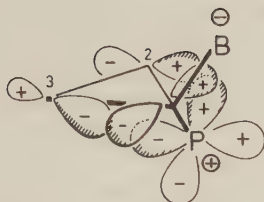
86

Da die Umlagerung des Cyclopropylidentriphenylphosphoran-borans 74e weder in stark polaren Lösungsmitteln erfolgte, noch die BH₃-Gruppe über geeignete Orbitale verfügt, um eine derartige Stabilisierung zu ermöglichen, dürfte somit eine Umlagerung unter Erhalt des Cyclopropylsystems ausgeschlossen sein. Der zum Lösen der C-P[⊕]-Bindung bei 74e hohe Energieaufwand läßt sich durch das von H.C. Brown ^{46, 47}) angeführte I-Strain-Konzept erklären. Darunter versteht man die Änderung der Winkelspannung im Molekül, die durch Veränderung der Koordinationszahl eines Ring-C-Atoms infolge einer chemischen Reaktion hervorgerufen wird. Die Winkelspannung in Cyclopropanderivaten beträgt gegenüber normalen tetraedrisch koordinierten C-Atomen

49,5°. Eine synchron ablaufende Umlagerungsreaktion würde die Ausbildung einer in diesem Falle sicher verzerrten trigonal-bipyramidalen Struktur im Übergangszustand bedingen, d. h. die Bindungswinkel im Cyclopropansystem müßten sich im Idealfall bis auf 120° vergrößern. Dies hat genauso wie bei einem S_N^1 -artigen Mechanismus mit trigonal-planarem Übergangszustand eine Zunahme der Winkelspannung um 60° und damit eine drastische Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.



Des weiteren ließe sich auf der Basis des Walsh'schen-Bindungsmodells ⁴⁸⁾ die erhöhte Bindungsfestigkeit der C-P⁺-Bindung durch eine in-plane ähnliche Wechselwirkung ⁴⁹⁾ zwischen einem besetzten energetisch hochliegendem Walsh-Orbital geeigneter Symmetrie und einem leeren d-Orbital am Phosphoratom erklären, die zudem eine Abschwächung des antibindenden Charakters der Bindung zwischen C2 und C3 hervorrufen würde.

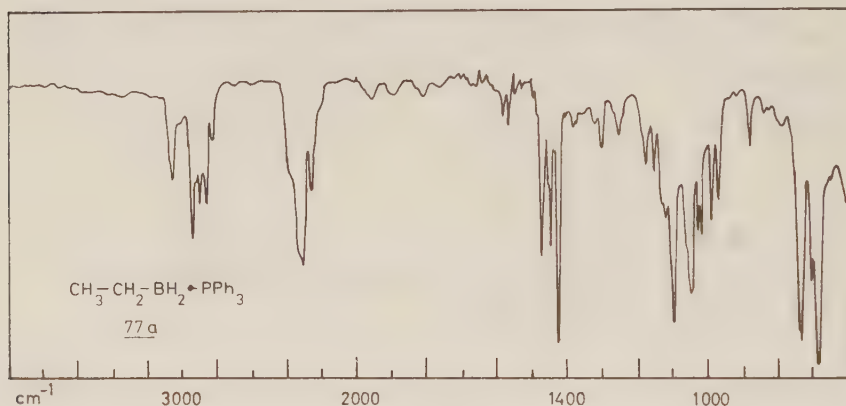


Zur Klärung des Einflusses der Ringgröße auf die Umlagerungsbedingungen sowie des genauen mechanistischen Ablaufs der Umlagerung sind jedoch noch weitere Untersuchungen nötig.

8.3. Spektroskopische Eigenschaften der Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte

Nach der Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74a-d bleiben beim Entfernen des Lösungsmittels die Addukte von Monoalkylboran an Triphenylphosphan 77a-d als relativ niedrigschmelzende, zum Teil kristalline oder ölig-zähe Substanzen zurück. Sie entwickeln bei der sauren Hydrolyse mit Methanol/THF 1:1 und geringen Mengen HCl zügig 2 Moläquivalente Wasserstoff. Als Folge der durch die Umlagerung eingetretenen Änderung der B-H-Bindungsverhältnisse sind im IR-Spektrum des Ethylboran-triphenylphosphanadduktes 77a die B-H-Streckschwingungen um ca. 70 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen gegenüber der Ausgangsverbindung 74a verschoben.

Der zumindest noch partiell vorhandene at-onium-Komplex-Charakter des Addukts äußert sich durch die Beibehaltung des vierbindigen Bindungszustandes des Phosphoratoms. Die hierfür signifikanten Absorptionsbanden erfahren demnach keine Veränderung im IR-Spektrum von 77a und erscheinen bei denselben Wellenzahlen wie in der Ausgangsverbindung.

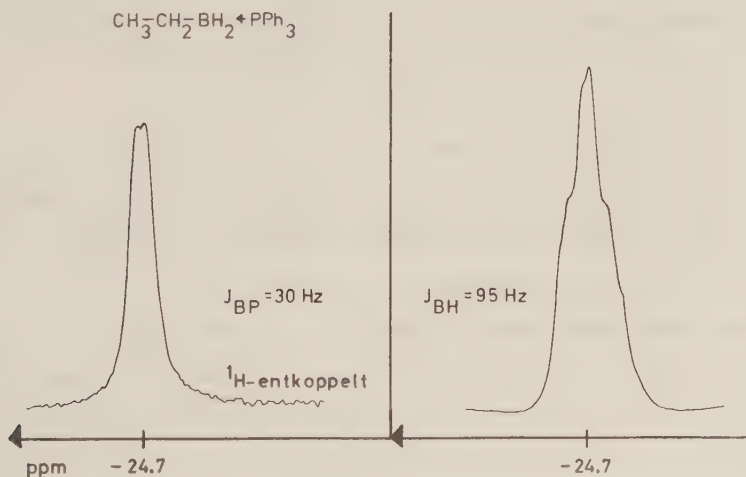


IR-Spektrum des Monoethylboran-triphenylphosphanaddukts 77a

Eine Diskussion der ^1H - und ^{13}C -Spektren erscheint wenig sinnvoll, da diese infolge der bereits abgehandelten Kopplungen mit dem ^{11}B -Kern zu stark verbreiterten, teilweise sich überlagernden Signalen führen, oder wenig aussagekräftig sind. Einen besseren Einblick in die Bindungsverhältnisse ermöglicht jedoch das ^{11}B -NMR-Spektrum, in dem die Resonanz des ^{11}B -Kerns mit

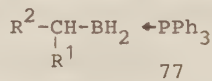
einer angedeuteten Sextett-Struktur erscheint. Dabei wird jede Linie des durch die $^{11}\text{B}-^1\text{H}$ -Kopplung mit den beiden Wasserstoff-
 en hervorgerufenen Triplets infolge der $^{11}\text{B}-^{31}\text{P}$ -Kopplung zu
 Dubletts aufgespalten. Die B-H-Kopplungskonstante ist gegenüber
 den Betainen 74 mit 95 Hz geringfügig größer und weist damit
 eine ähnliche Verschiebungstendenz wie die Infrarotabsorption
 der B-H-Schwingungen auf ³⁶). Die unmittelbare Nachbarschaft
 zwischen Bor und Phosphor läßt sich im ^1H -entkoppelten Spektrum,
 das sich gegenüber dem nicht entkoppelten zu einem Dublett
 ($J^{11}\text{B}-^{31}\text{P} = 30 \text{ Hz}$) vereinfacht, unmittelbar beobachten. Die
 ^{11}B -Resonanzlage ist gegenüber den Betainen 74 nur unbedeutend
 verschoben, was einen wichtigen Hinweis auf die Beibehaltung
 der Boranatstruktur und damit die Ausbildung eines at-onium
 Komplexes liefert, in dem die Heteroatome direkt miteinander
 verbunden sind.

^{11}B -NMR von 77a



In den Massenspektren der Verbindungen 77 lassen sich keine Molekülionen beobachten, da eine sofortige Fragmentierung an der B-P-Bindung erfolgt, die damit hinsichtlich ihrer Bindungsfestigkeit die schwächste Struktureinheit in den Addukten darstellen dürfte. Man erhält somit nur das Massenspektrum des Triphenylphosphans. Die spektroskopischen Daten der Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 77 und die der aktiven Wasserstoffbestimmung sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3: Spektroskopische Daten der Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte

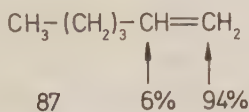


<u>77</u>	R ¹	R ²	IR (B-H) [cm ⁻¹]	³¹ P [δ]	¹¹ B [δ]
a	CH ₃	H	2310	+15,64	-24,7
b	C ₅ H ₁₁	H	2310	+17,53	-25,8
c	Ph	H	2310	+16,2	-24,5
d	CH ₃	CH ₃	2310	+15,0	-

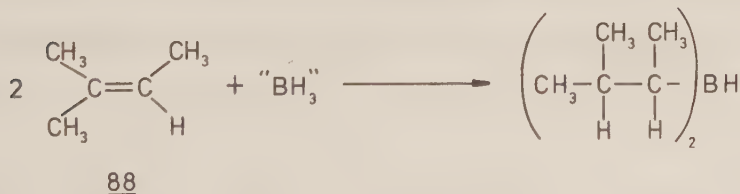
Die Umlagerung unter kontrollierten thermischen wie zeitlichen Bedingungen eröffnet somit einen relativ einfachen präparativen Zugang zu stabilisierten Monoalkylboranen, die selbst nach längerem Stehen bei Raumtemperatur keine Zersetzungs- oder Disproportionierungstendenz zeigen. Im folgenden soll die synthetische Anwendungsbreite der Darstellung von Monoalkylboranen 77 aus Phosphoryliden mit den in der Literatur bereits bekannten Darstellungsmethoden verglichen werden.

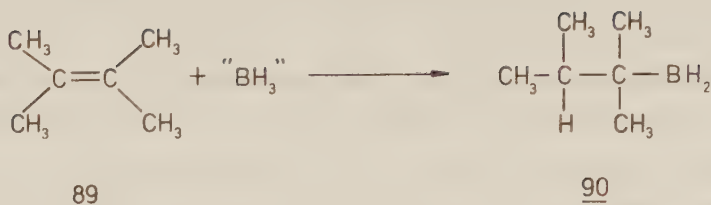
8.4. Synthetische Methoden zur Darstellung von Monoalkylboranen

Monoalkylborane lassen sich nicht durch Umsetzung von BH_3 mit einfachen endständigen Olefinen darstellen, da in diesem Falle keine "einstufige" Hydroborierung zu Monoalkylboranen erfolgt, sondern die Reaktion bis zur Bildung von symmetrischen Trialkylboranen fortschreitet. Außerdem verläuft die Hydroborierung derartiger Olefine wie z.B. 87 nicht mit der erforderlichen Regioselektivität in der terminalen Position ⁵⁰⁾.

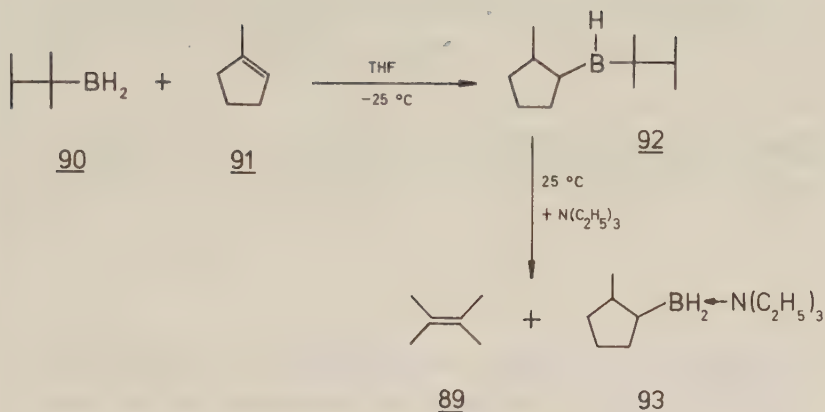


Diese Produktverteilung wird durch Verzweigungen im Alkylteil des Olefins kaum beeinflusst, jedoch gestattet der Übergang zu sterisch anspruchsvollen verzweigten Olefinen wie Trimethylethylen 88 oder Tetramethylethylen 89 die Hydroborierungsreaktion auf der Di- bzw. Monoalkylboranstufe anzuhalten ⁷⁵⁾.



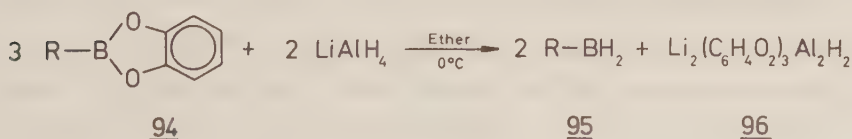


Dabei erwies sich das Monothexylboran 90 zwar als wertvolles Reagenz für eine Reihe von präparativen Anwendungsmöglichkeiten ^{50, 75}), es ist jedoch durch die Verwendung ein- und desselben sperrigen organischen Rests in seiner Anwendungsbreite eingeschränkt und daher eher als eine "Blockierungsgruppe" zu betrachten, die als Synthon zur C-C-Bindungsknüpfung nur bedingt geeignet ist. So konnte die blockierende Wirkung des Thexylrests und die infolge des sterischen Anspruchs dieser Gruppe relativ große Dehydroborierungstendenz zur Synthese von Monoalkylboranen ausgenutzt werden. Die Hydroborierung von sterisch anspruchsvolleren Olefinen wie 91 mit Thexylboran 90 führt zu disubstituierten Organoboranen 92 aus denen sich in Gegenwart von Lewis-Basen wie Triethylamin unter Dehydroborierung die Monoalkylborane 93 als Aminkomplexe erhalten lassen ^{52, 53}).

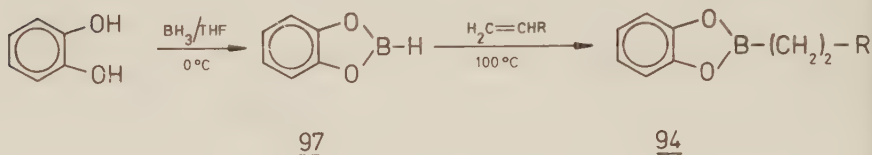


Diese Methode lässt sich jedoch nicht ohne weiteres auf Olefine wie Ethylen oder 1-Hexen übertragen, da deren Raumerfüllung nicht ausreicht, um eine weitere Hydroborierung des Diorganoborans 92 durch ein zweites Mol Olefin zum entsprechenden Trialkylboran zu verhindern und bleibt somit auf cyclische verzweigte oder nicht terminale Olefine beschränkt.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Monoalkylboranen 95 besteht in der Reduktion der extrem hydrolyseempfindlichen B-Alkylcatecholborane 94 mit Lithiumaluminiumhydrid, die mit der präparativ aufwendigen Abtrennung von 96 verbunden ist ⁵⁴⁾.

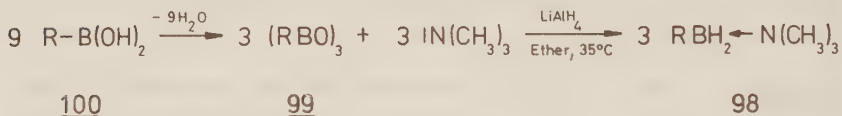


Die Darstellung von 94 erfolgt über das 1.3.2.-Benzo-dioxaborol (Catecholoboran) 97, das bei 100°C hydroboriert wird ⁵⁵⁾.



Da die Alkylierung des Catecholoborans 97 in einem Hydroborierungsschritt erfolgt und daher die Verwendung von Olefinen bedingt, können nach beiden Methoden keine Monoalkylborane wie 77c und 77d ($\text{R}^1=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{H}$; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$) dargestellt werden.

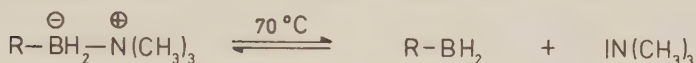
Eine demgegenüber allgemeinere Darstellungsmethode besteht in der Reduktion von Alkylboroxinen 99 mit Lithiumaluminiumhydrid in der Gegenwart von Trimethylamin ⁵⁶⁾.



Diese Darstellungsmethode ermöglicht zwar den Zugang zu Monoalkylboranen 98, die primäre, sekundäre sowie tertiäre Alkylgruppen tragen, jedoch ist die Darstellung der Alkylboroxine 99 mit der präparativ aufwendigen Synthese und Reinigung der Alkylboronsäuren 100 aus Trimethylborat und den entsprechenden Grignardverbindungen verbunden, wobei bereits geringe Mengen

Trialkylboran entstehen können. Die Dehydratisierung von 100 erfolgt durch azeotrope Destillation ^{57, 58)}.

Die Hydroborierung mit den auf diese Weise in mäßigen Ausbeuten darstellbaren Monoalkylboran-trimethylaminaddukten 98 erfordert zudem relativ hohe Temperaturen, um das Gleichgewicht thermisch auf die Seite des Monoalkylborans zu verschieben ⁵⁹⁾.



98

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Tatsache, daß die Lage des Dissoziationsgleichgewichts vom sterischen Anspruch der Alkylgruppe am Bor abhängig ist und sich beim Übergang zu weniger sperrigen Alkylgruppen auf die Seite des Betainkomplexes 98 verschiebt. Dies bedingt einerseits die Anwendung noch höherer Temperaturen bei der Erzeugung der Monoalkylborane, andererseits neigen gerade sterisch weniger gehinderte Monoalkylborane vor allem bei höheren Temperaturen leicht zu Disproportionierungsreaktionen, die dann in einer merklichen Konkurrenz zur Hydroborierung stehen dürften. Eine generelle Verwendung der Monoalkylboran-trimethylamin-komplexe 98 als reaktive Zwischenstufe scheint damit nicht ohne weiteres möglich.

9. Die Chemie der Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte

Die Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74 eröffnet somit einen präparativ einfachen und in weiten Bereichen anwendbaren Zugang zu den Triphenylphosphan-stabilisierten Monoalkylboranen 77, die als at-onium-Komplexe betrachtet werden können und damit als Bindeglieder zwischen der onium-Chemie einerseits und der at-Chemie andererseits einen Übergang von der Phosphorylid- zur Organoboranchemie ermöglichen.

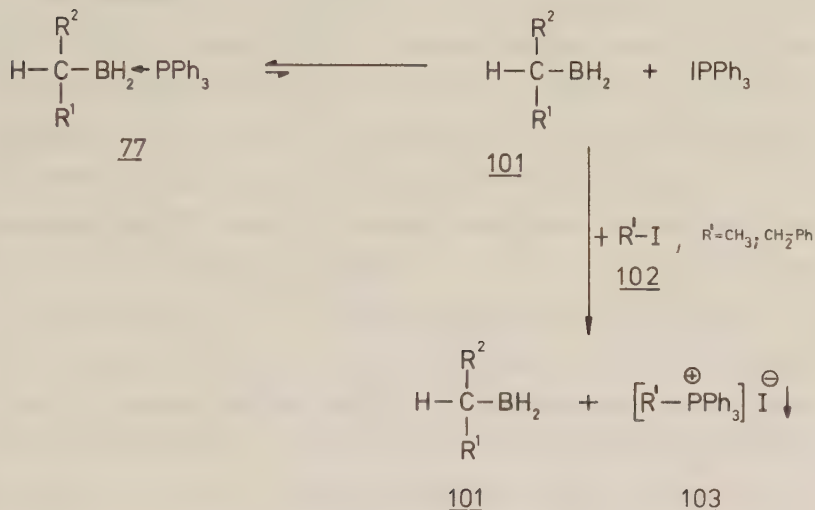
9.1. Die Synthese cyclischer tertiärer Alkohole aus Monoalkylboranen

9.1.1. Darstellung gemischter Trialkylborane aus Monoalkylboranen

In Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten at-onium-Komplex 77 und freiem Monoalkylboran sowie Triphenylphosphan, das, wie die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen, bei Raumtemperatur weitgehend auf der Seite des undissoziierten Addukts liegt.

Die Lage dieses Gleichgewichts läßt sich jedoch auf die Seite der freien Monoalkylborane 101 verschieben, indem man eine Lösung des Addukts 77 in THF mit Methyl- oder Benzyljodid 102 versetzt, wodurch das Triphenylphosphan unter Bildung der entsprechenden schwerlöslichen Phosphoniumsalze 103 aus dem Gleich-

gewicht entfernt wird und die Monoalkylborane zurückbleiben.



Verglichen mit der auf S. 57 beschriebenen Methode der thermischen Dissoziation der Verbindungen 98, können nunmehr sowohl freie Monoalkylborane mit unverzweigter Kette als auch Monoalkylborane weiteren Reaktionen zugänglich gemacht werden, die sich nicht durch Hydroborierung darstellen lassen.

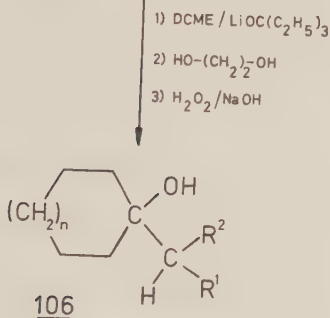
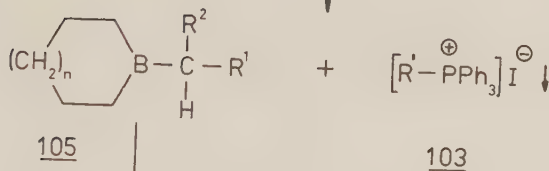
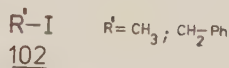
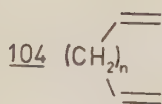
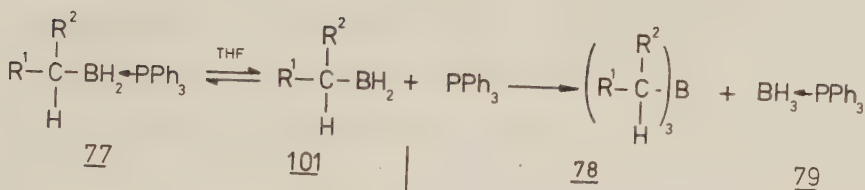
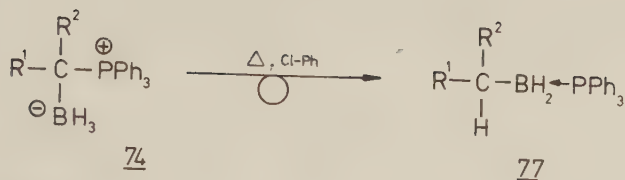
Werden die Monoalkylborane 101 mit Methyl- oder Benzyljodid 102 in Gegenwart von Bisolefinen in Freiheit gesetzt, so findet eine zweimalige Hydroborierung statt und ermöglicht damit einen in weiten Grenzen durchführbaren, einfachen Aufbau dieser Verbindungen. Auf den allgemeinen Syntheseweg sowie auf die Methoden der Überführung von Trialkylboranen in tertiäre Alkohole soll

im folgenden am Beispiel der Umsetzung von Monoalkylboranen 101 mit Bisolefinen 104 näher eingegangen werden.

Nach der Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74 unter den angegebenen Bedingungen in Chlorbenzol wird das Lösungsmittel durch THF ersetzt. Die Freisetzung der Monoalkylborane 101 aus den at-onium-Komplexen 77 erfolgt bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Bisolefins 104 durch Zugabe äquimolarer Mengen Methyl- oder Benzyljodid 102. Durch die im Vergleich zur Erzeugung von 101 rasch verlaufende Hydroborierung, einer cis 1,2-Addition des Monoalkylborans ⁸⁷⁾ an die beiden Doppelbindungen des Diens, wird das Monoalkylboran unter Ringschlußreaktion zum entsprechenden cyclischen Trialkylboran 105 unter gleichzeitiger Bildung des schwerlöslichen Phosphoniumsalzes 103 aus dem Dissoziationsgleichgewicht entfernt, bevor eine Disproportionierung zu 78 und 79 stattfinden kann.

Die Reaktionszeiten für die quantitative Freisetzung des Monoalkylborans bzw. für die Bildung des Phosphoniumjodids 103, das anschließend durch Filtration entfernt wird, betragen für $R'=\text{CH}_3$ ca. 60h; sie lassen sich jedoch durch Verwendung des reaktiveren Benzyljodids ($R'=\text{CH}_2\text{Ph}$) um ca. ein Drittel verkürzen.

Die Derivatisierung der Trialkylborane 105 mit α,α -Dichlor-methyl-methylether (DCME) ⁷¹⁾ und die anschließende Oxidation zu den tertiären Alkoholen 106 bedarf, da hierbei eine Reihe von Zwischenstufen durchlaufen werden, die mit dem at-onium-Konzept in direktem Zusammenhang stehen und den Aufbau von Kohlenstoffgerüsten aus Organoborverbindungen ermöglichen, noch einer eingehenden Diskussion.

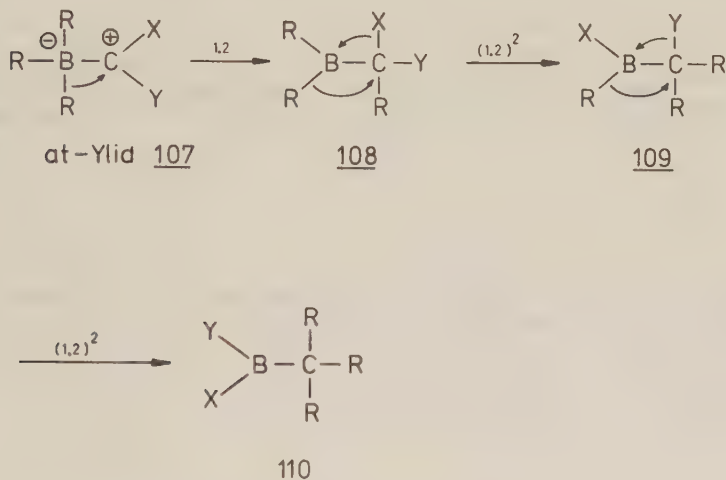


9.1.2. Aufbau von C-C-Bindungen durch Umlagerung von Organoborverbindungen

Für die Umwandlung von Organoborverbindungen in die entsprechenden Kohlenstoffstrukturen sind in der Literatur mehrere Reaktionen beschrieben, bei denen Boralkyle durch Umsetzung mit nucleophilen Reaktionspartnern 1,2-Verschiebungen von einer oder mehreren Alkylgruppen zum benachbarten Kohlenstoff eingehen.

Neben den Reaktionen von Trialkylboranen mit Kohlenmonoxid ⁶⁰⁻⁶³), Cyanidionen ^{64, 65}) oder Isonitrilen ^{66, 67}), die ein mehrfach gebundenes Heteroatom enthalten, reagieren Organoborane leicht mit di- oder triheterosubstituierten Carbenen oder carbanionischen Verbindungen, wie Dichlorcarben ⁶⁸), Bis(1.3-Phenylimidazolidinylden-2), das als Wanzlik-Carben ⁶⁹⁻⁷⁰) bekannt ist, sowie mit Trihalogenmethanen ⁷¹). Zu diesem Reaktionstyp gehört auch die Reaktion mit α, α -Dichlormethyl-methylether 111, die im folgenden kurz als DCME-Reaktion ^{72, 74}) bezeichnet wird. Diese Reaktionen verlaufen zunächst unter Addition des Carbens oder Carbanions an die Elektronenmangelverbindung unter Bildung eines at-Ylids 107, in dem gemäß dem at-onium-Konzept die Liganden am Bor anionisch gelockert sind. Die Übertragung der Alkylreste erfolgt durch eine Serie von aufeinanderfolgenden anionischen 1,2-Verschiebungen 108, 109 vom Bor zum benachbarten Kohlenstoff unter gleichzeitiger 1,2-Wanderung der Heteroatome zum Bor. Diese als $(1,2)^2$ -Verschiebungen bezeichneten Umlagerungen können als Folge der anionischen Lockerung der Alkylgruppen im at-Ylid 107 betrachtet werden, wobei die Triebkraft der Reaktion

wahrscheinlich in der Ausbildung der gegenüber den B-C-Bindungen stabileren B-Heterobindungen besteht und damit zum Endprodukt 110 führt.



Nach diesem Schema verläuft auch die Reaktion von Organoboranen mit Trihalogenmethan in Gegenwart sterisch anspruchsvoller Basen, die mit dem Organoboran keine Reaktion eingehen ⁷¹⁾. Während in diesem Fall die alkalische Oxidation der Zwischenverbindung vom Typ 110 bei sekundären Resten R nur unvollständig verläuft ⁷³⁾, läßt sich durch Verwendung von α, α -Dichlormethylmethylether 111 der Austausch von Bor gegen Kohlenstoff schneller und mit größerer Anwendbarkeit durchführen ^{72, 74)}.

Für die Umsetzung der cyclischen Trialkylborane 105 mit α, α -Dichlormethylmethylether 111 und Li-triethylcarbinolat 111a als Base, stellt sich der Reaktionsablauf unter der Annahme der Bildung eines Halogencarbanions, wobei eine Reaktion über das entsprechende Carben nicht ausgeschlossen werden kann ⁷⁵⁾, wie folgt dar:

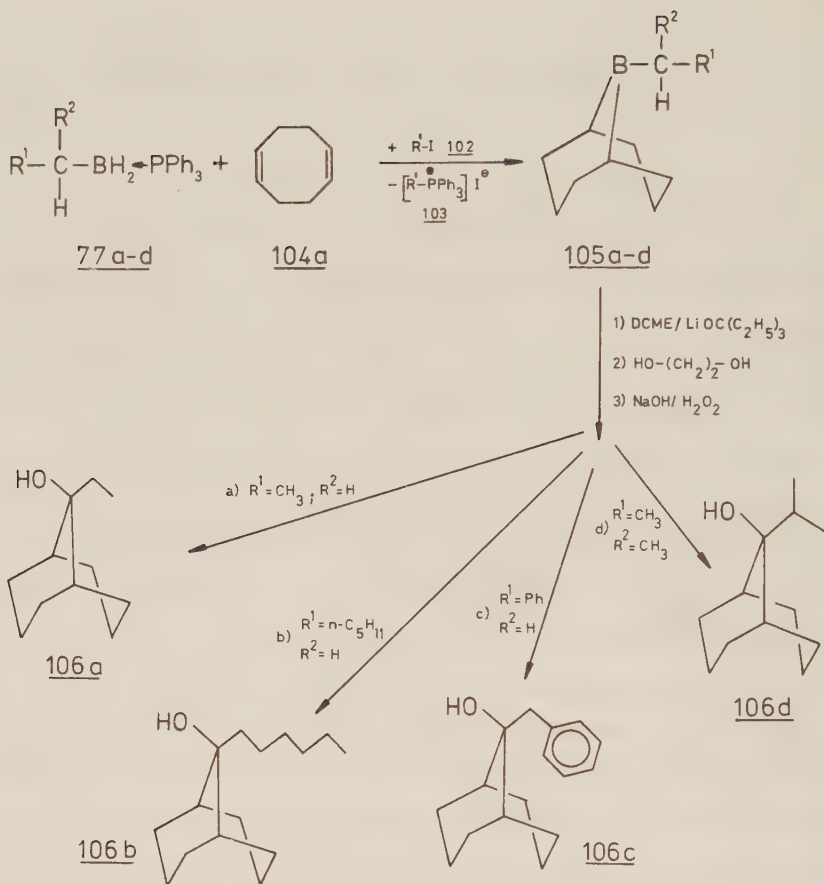
Hierbei entsteht aus dem at-Komplex 112, in dem die Liganden in α -Stellung zum negativen Ladungszentrum anionisch gelockert sind, durch Abspaltung von LiCl das at-Ylid 107, dessen planares C-Atom hinsichtlich der Orientierung der Substituenten Cl und OCH_3 jeweils zwei verschiedene Einstellungsmöglichkeiten gegenüber der Ringebene bzw. der Alkylgruppe R besitzt. Trägt der B-Heterocyclus weitere Substituenten (*) als Bezugselemente im Ring, so werden bei der anschließenden 1.2-Verschiebung, unabhängig davon, in welcher Reihenfolge die Reste wandern, zwei isomere Verbindungen gebildet, die sich durch die Stellung der Substituenten (Cl, OCH_3) wie z.B. bei 108 am ursprünglich prochiralen C-Atom voneinander unterscheiden. In diesem Fall führt die alkalische Oxidation von 110 zu zwei isomeren tertiären Alkoholen.

Durch die Überführung von 110 in den reaktiven Ethylenglycol-ester 113, in dem das Boratom scheinbar sterisch weniger abgeschirmt ist als in 110 und damit dem Angriff des HO_2^- -Anions eher zugänglich ist, wird die Oxidation erleichtert ⁷⁶⁾. Die oxidative Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung in 113 bzw. 110 mit alkalischem Wasserstoffperoxid führt in quantitativer Ausbeute unter Erhalt der Konfiguration ⁷⁷⁾ zum entsprechenden tertiären Alkohol 106.

Der Mechanismus der Oxidation verläuft wahrscheinlich analog zu dem für die Phenylboransäure 114 vorausgesagten Reaktionsweg ⁷⁸⁻⁸³⁾.

9.1.3. Die Darstellung von 9-Alkyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]-nonanen

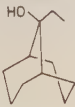
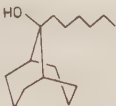
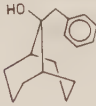
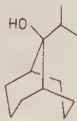
Führt man die Freisetzung der entsprechenden Monoalkylborane 101 aus den at-onium-Komplexen 77a-d unter Verwendung von Methyl- bzw. Benzyljodid 102 in Gegenwart von 1.5-Cyclooctadien 104a durch, so entstehen durch zweimalige Hydroborierung in der 1.5-Stellung des Olefins die überbrückten B-Alkyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane 105a-d. Gegenüber anderen Methoden, die sich entweder der Addition von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) an Olefine ⁷⁵⁾ oder der Alkylierung von B-chloro-9-BBN bzw. B-methoxy-9-BBN mit Lithium- oder Magnesiumorganischen Reagentien bedienen ⁸⁴⁾, erfolgen hier Aufbau und Alkylierung des 9-BBN-Systems in einem Reaktionsschritt. Bei dieser relativ einfach durchführbaren cyclisierenden Hydroborierung von 104a mit Monoalkylboranen kann außerdem die Bildung des entsprechenden unsymmetrischen 1,4-Isomeren ausgeschlossen werden. Ein sich an die Hydroborierungsreaktion anschließender thermischer Isomerisierungsschritt, bei dem der mitgebildete in 1,4-Stellung überbrückte B-Heterocyclus in das thermodynamisch stabilere 1,5-Isomere umgelagert werden muß ⁸⁵⁾, ist im Gegensatz zur Umsetzung von BH_3 mit 104a wegen der größeren Regioselektivität der Monoalkylborane 101 und den längeren Reaktionszeiten nicht erforderlich.



Demzufolge entstehen bei der Überführung von 105a-d nach der DCME-Methode in die tertiären Alkohole 106a-d nur die in 1,5-Stellung überbrückten Bicyclen. Eine gaschromatographische Auftrennung bzw. eine Analyse der Verbindungen durch gekoppelte GC-MS-Spektroskopie weist keine weiteren Isomeren mehr auf.

Die Strukturen, Reaktionszeiten, Ausbeuten und Siedepunkte der tert. Alkohole 106a-c, die durch Hydroborierung von 1,4-Cyclo-octatetraen 104a mit Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukten 77 und anschließender DCME-Reaktion dargestellt wurden, sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3: 9-Alkyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonane 106a-d
aus 77 mit 104a

<u>77</u>	R ¹	R ²	Reakt. zeit[h]	tert. Alkohol	<u>106</u>	Sdp [°C/Torr]	Ausb. [%]
a	CH ₃	H	29		a	80-85/ 0.05	41
b	n-C ₅ H ₁₁	H	78		b	96-100/ 0.05	50
c	Ph	H	78		c	122-125/ 0.05	40
d	CH ₃	CH ₃	48		d	85-90/ 0.01	38

Die Ausbeuten beziehen sich auf die Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74a-d, sie sind nicht optimiert und wurden nach der Kugelrohrdestillation von 106 bestimmt. Die Siedepunkte gelten für die Luftbadtemperatur bei der Kugelrohrdestillation. Verbindung 106c wurde zusätzlich durch Trockensäulenchromatographie mit Ether/Pentan 2:1 vorgereinigt. Bei 106a und d wurde anstelle von Methyljodid (102, $R' = \text{CH}_3$) das reaktivere Benzyljodid (102, $R' = \text{CH}_2\text{-Ph}$) verwendet.

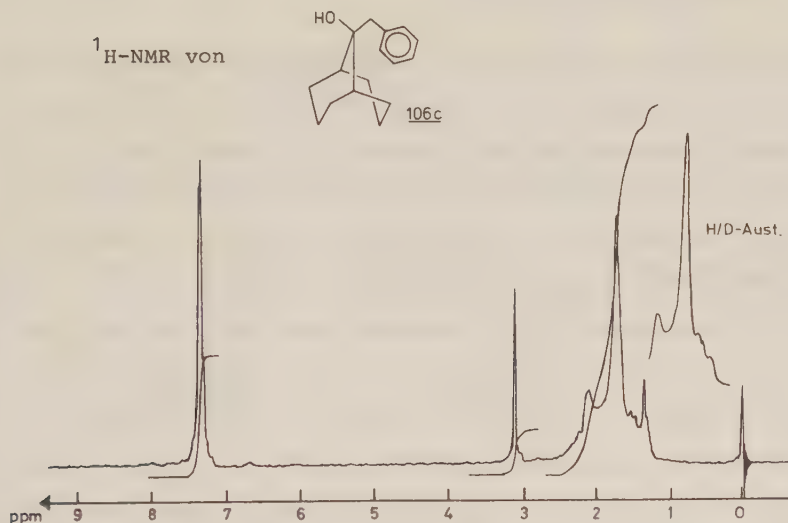
Spektroskopische Daten der 9-Alkyl-bicyclo[3.3.1]nonan-9-ole 106a-d

In den IR-Spektren gibt sich die funktionelle Gruppe der tertiären Alkohole an der typischen Absorptionslage für die OH-Valenzschwingung um 3400 cm^{-1} zu erkennen, während die OH-Deformationsschwingung sowie die OH-Valenzschwingung im Bereich zwischen 1150 und 1050 cm^{-1} wegen ihren geringen Intensitäten schwer zuzuordnen sind ¹²³).

Die geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung zwischen den Methylenprotonen des cyclischen Kohlenstoffgerüsts und den Protonen der Alkylsubstituenten in 106a,b,d bedingen eine teilweise Überlagerung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Es lassen sich somit nur das zentrierte Multiplett der cyclischen Methylenprotonen bei ca. $1,7\text{ ppm}$, das Multiplett der aliphatischen Methylenprotonen bei $1,3\text{ ppm}$ sowie die Signale der endständigen CH_3 -Gruppen bei ca. $0,95\text{ ppm}$ voneinander unterscheiden.

Mehr Aussagekraft besitzt das abgebildete ^1H -NMR-Spektrum von 9-Benzyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan 106c, in dem das aromatische System bei 7,33 ppm und das Signal der Methylenprotonen der Benzylgruppe bei 3,1 ppm deutlich vom Multipllett der CH_2 -Gruppen des bicyclischen Systems bei 1,7 ppm mit den Brückenkopfprotonen bei 2,1 ppm abgesetzt ist.

Das Singulett bei 1,33 ppm läßt sich, wie der HD-Austausch zeigt, dem Proton der OH-Gruppe zuordnen.

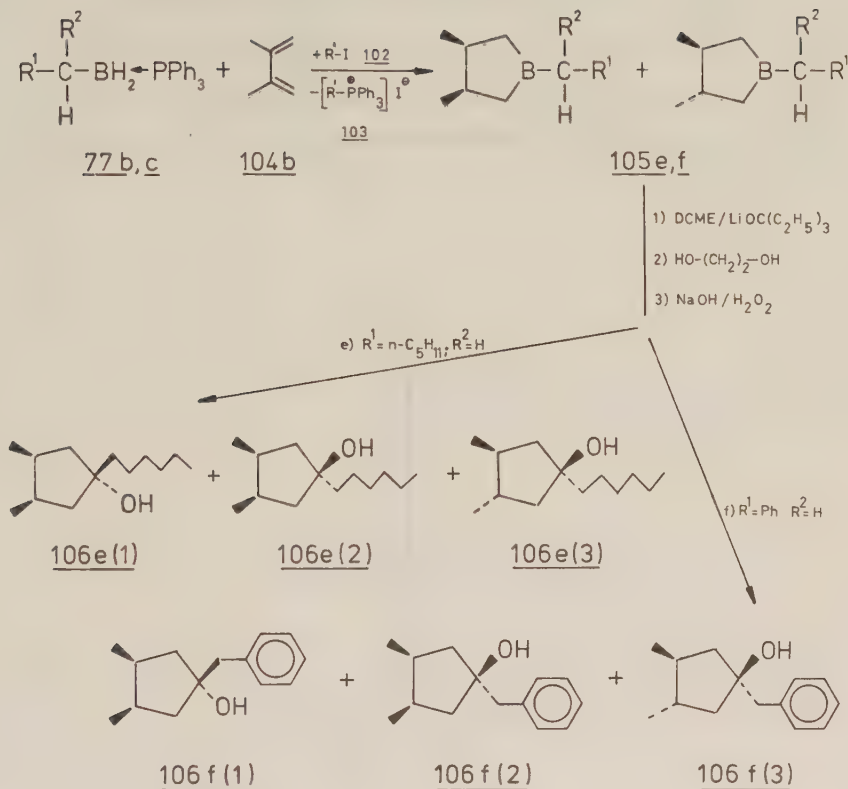


Die Fragmentierung im Massenspektrum der Verbindungen 106a-d erweist sich als typisch für tertiäre Alkohole, die lediglich relativ schwache Molekülionen und eine relativ schwache Wasserabspaltung direkt aus den Molekülionen zeigen, aber wegen der

großen Stabilität tertiärer Radikationen die Abspaltung der aliphatischen Reste bzw. der Benzylgruppe als intensivste Bruchstücke aufweisen, aus denen die Wasserabspaltung zu einem weiteren intensiven Ion des Kohlenstoffgrundgerüsts bevorzugt ist.

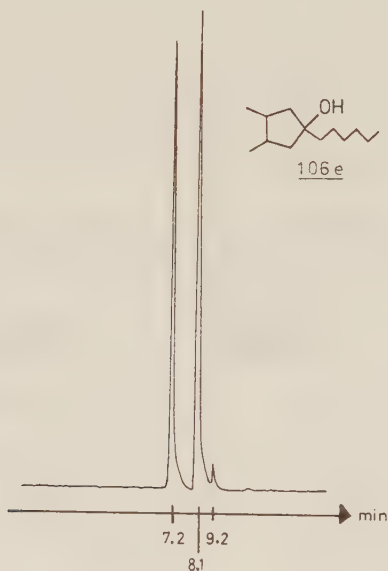
9.1.4. Die Darstellung von 1-Alkyl-1-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentanen

Verwendet man nach der in 9.1.1. beschriebenen Methode 2,3-Dimethylbutadien 104b als Diolefin, so entstehen bei der cyclisierenden Hydroborierung mit den Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukten 77b,c die 1-Alkyl-3,4-dimethylborolane-1 105e,f. Die konformative Beweglichkeit des Butadiensystems um die C-C-Einfachbindung erlaubt jedoch, je nachdem ob der zweite Hydroborierungsschritt auf derselben Seite des Olefins erfolgt wie der erste - das Olefin also in einer nahezu ebenen Konformation verharret - oder aber nach Rotation um die C-C-Achse der Ringschluß auf der entgegengesetzten Seite wie die erste Hydroborierung stattfindet, die Bildung von zwei diastereoisomeren Borolanen 105e,f mit cis- bzw. trans-ständigen Methylgruppen.



Bei der Überführung der beiden isomeren Dimethylborolane 105e sowie 105f in die 1-Alkyl-1-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentanderivate 106e und f werden die tertiären Alkohole als ein Gemisch aus drei Isomeren, den beiden meso-Formen 106e,f(1); 106e,f(2) mit cis-ständigen und einer chiralen Form 106e,f(3) mit trans-ständigen Methylgruppen erhalten. Nach der Analyse durch GC-MS-Kombination beträgt das Isomerenverhältnis der Al-

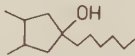
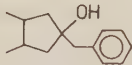
kohole 106e ($R^1=n-C_5H_{11}$, $R^2=H$) 55:43:2. Das Benzylderivat 106f ($R^1=Ph$, $R^2=H$) besteht aus einem 58:34:8-Gemisch mit jeweils identischen Massenspektren, wobei den in geringster Ausbeute entstandenen Produkten die all-cis-Strukturen 106e,f(1) zugeordnet werden.



GC des Isomerengemisches 106e(1) (2) (3)

Eine Übersicht über die Strukturen und Daten der durch Hydroborierung von 2,3-Dimethylbutadien 104b mit 77b,c und anschließender DCME-Reaktion dargestellten tert. Alkohole 106e,f gibt Tab. 4. (Erläuterungen siehe Tab. 3)

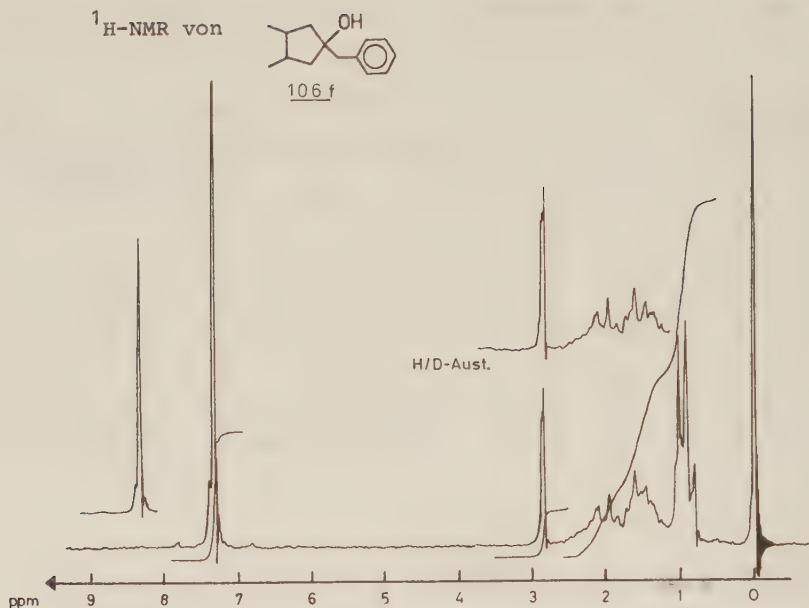
Tab. 4: 1-Alkyl-1-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentane 106e,f
aus 77 mit 104b

<u>77</u>	R ¹	R ²	Reakt. zeit[h]	tert. Alkohol	<u>106</u>	Sdp. [°C/Torr]	Ausb. [%]
b	n-C ₅ H ₁₁	H	35		e	69-73/ 0.02	43
c	Ph	H	72		f	74-77/ 0.01	48

Spektroskopische Eigenschaften der Alkohole 106e und f

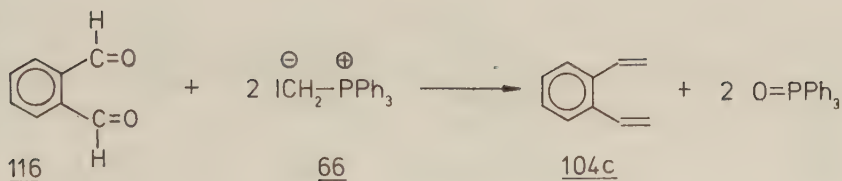
Da sich die IR-Spektren der tertiären Alkohole 106 nicht wesentlich von denen der Verbindungen 106a-d unterscheiden, soll auf sie nicht weiter eingegangen werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum des 1-Benzyl-1-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentans 106f erscheinen die aromatischen Protonen als Singulett bei 7,35 ppm, die Methylenprotonen der Benzylgruppe bei 2,85 ppm und die Methylgruppen des Isomerengemischs als sich überlagernde Dubletts bei ca. 0,95 ppm. Das breite Signal von 1,3-2,3 ppm läßt sich den Resonanzen der Ringprotonen sowie dem OH-Proton bei 1,5 ppm zuordnen. Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums ist eine Zuordnung der einzelnen Stereoisomeren jedoch nicht möglich.

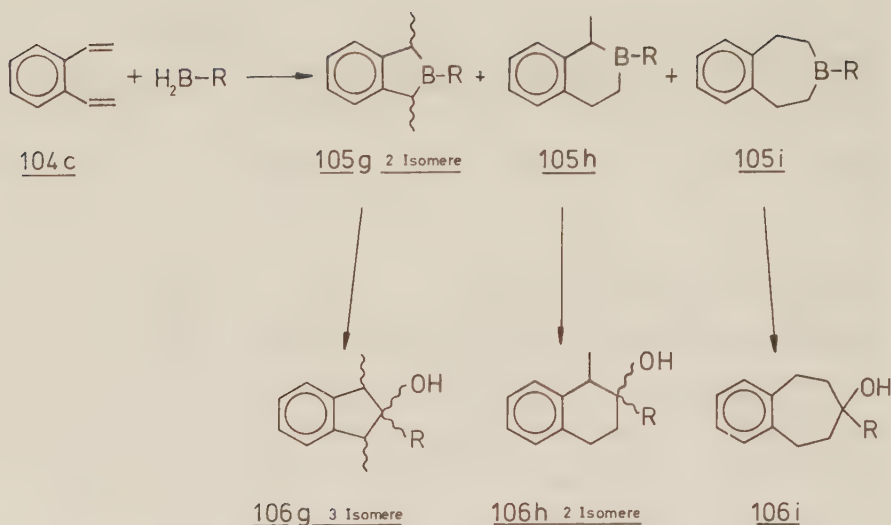


9.1.5. Die Darstellung von 2-Ethyl-2-hydroxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin

Die Wittig-Reaktion ermöglicht die Synthese von Olefinen aus Carbonylverbindungen und Phosphor-Yliden. Durch zweimalige Carbonylolefinierung ⁸⁶⁾ von o-Phtaldialdehyd 116 mit Methylen-triphenylphosporan 66 ist damit o-Divinylbenzol 104c als bis-funktionelles aromatisches Olefin für die cyclisierende Hydroborierung zugänglich.



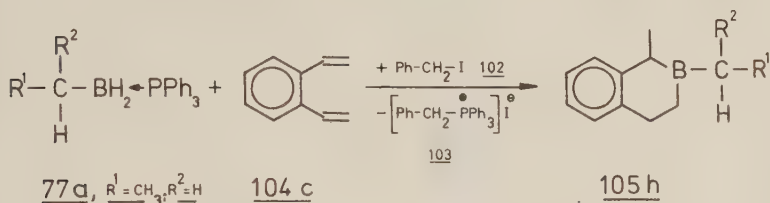
Die Verwendung von 104c gestattet zum einen den Aufbau von annelierten hydroaromatischen Boracyclanen bzw. Carbocyclen und läßt andererseits wichtige Rückschlüsse auf die Regioselektivität der cyclisierenden Hydroborierung mit Monoalkylboranen 77 zu. Da die Vinylgruppen des Olefins 104c einen Angriff des Organoborans sowohl in den terminalen Positionen wie auch an den zum Aromaten α -ständigen C-Atomen erlauben, ist bei der Cyclisierung prinzipiell die Bildung von drei verschiedenen strukturisomeren aromatischen Boracyclanen 105g-i möglich. Diese würde dann entweder zum Dimethyl-borolanderivat 105g mit cis- bzw. trans-ständigen Methylgruppen, zum Methyl-borinan 105h sowie zum Borepan 105i oder aber zu den entsprechenden Isomerengemischen führen.



Bei der anschließenden DCME-Reaktion entstünden bei 105g drei isomere tertiäre Alkohole 106g, zwei meso-Formen mit cis-ständigen und eine chirale Form mit trans-ständigen Methylgruppen, während aus dem Methylborinanderivat 105h zwei isomere Carbinole 106h gebildet würden. Da die Hydroborierung normalerweise bevorzugt in der terminalen Position des Olefins erfolgt, sollte bei der Cyclisierung die Bildung des Siebenringsystems 105i, das lediglich zu einem tertiären Alkohol 106i führt, begünstigt sein.

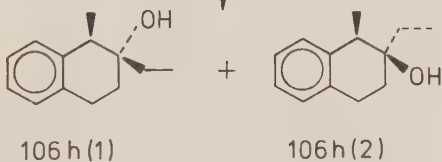
Wie die im folgenden diskutierte gaschromatographische und spektroskopische Analyse des entstandenen Carbinolgemisches 106h zeigt, verläuft die cyclisierende Hydroborierung von o-Divinylbenzol 104c mit dem Ethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a je-

doch weitestgehend regiospezifisch unter Bildung des sechsglied-
rigen 2-Bora-1-methyl-tetralins 105h. Dies bedeutet, daß bei
den beiden aufeinander folgenden Hydroborierungsschritten sowohl
die terminale als auch die innere Position des Olefins vom Or-
ganoboran angegriffen wird.



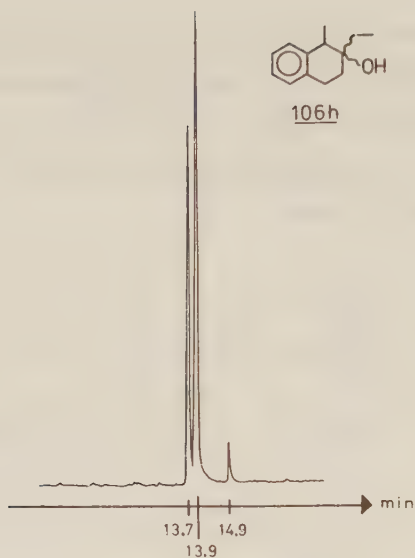
- 1) DCME / Li OC(C₂H₅)₃
- 2) HO-(CH₂)₂-OH
- 3) NaOH / H₂O₂

Reakt.zeit	37 h
Sdp. [°C/Torr]	79-83/0.01
Ausb. [%]	46



Gaschromatographische und spektroskopische Analyse

Nach der GC-MS-Analyse besteht das Gemisch der tertiären Alko-
hole 106h aus drei isomeren Verbindungen im Mengenverhältnis
52:44:4, die alle das Molekülion mit der Masse m/e = 190 und
die bereits angesprochene für tertiäre Carbinole charakteristi-
sche Fragmentierung aufweisen.



GC des Isomerengemisches 106h(1) (2)

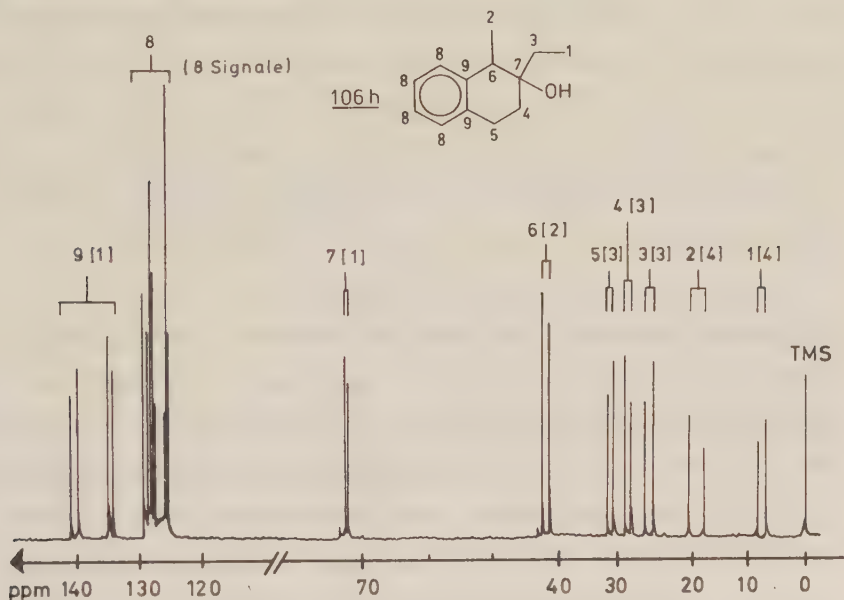
Da die strukturisomeren Verbindungen 106g-i alle relativ ähnliche Fragmentierungsmuster aufweisen dürften, ist eine massenspektroskopische Unterscheidung nicht ohne weiteres möglich.

Während im ^1H -NMR-Spektrum lediglich aufgrund des Integrationsverhältnisses auf das Vorliegen der Tetrahydronaphtole 106h geschlossen werden kann und eine präparative chromatographische Trennung nicht gelang, erlaubt die Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums des Isomerengemischs eine eindeutige Strukturzuordnung.

In Übereinstimmung mit dem Gaschromatogramm sollten die Signale der beiden Hauptmengen in einem ähnlichen Intensitätsverhältnis und damit paarweise auftreten. Die Konfiguration des in der ge-

ringsten Menge vorliegenden Isomeren konnte dabei nicht geklärt werden.

Im abgebildeten Spektrum erfolgt die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzlinien zur Strukturformel 106h durch Zahlen; die sich aus dem off-resonance-Spektrum ergebenden Multiplizitäten sind in eckigen Klammern angegeben.



^{13}C -NMR-Spektrum des Isomerengemisches 106h(1)(2)

Aufgrund der Anzahl der Resonanzlinien sowie deren Multiplizitäten ist das ^{13}C -Spektrum nur mit den beiden Tetrahydronaphtholstrukturen 106h(1)(2) vereinbar. Gleichzeitig läßt sich damit jede andere mögliche Isomerenkombination ausschließen.

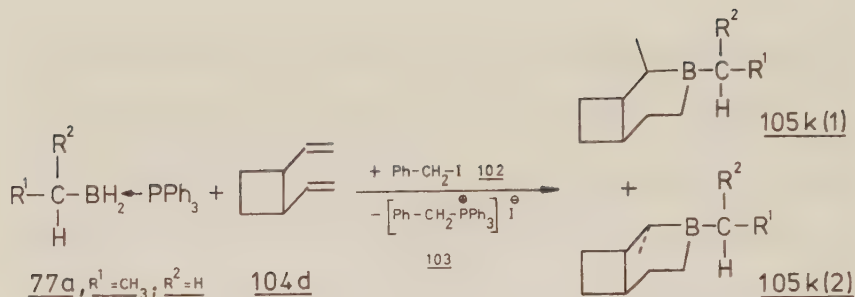
Dies bedeutet unter der Voraussetzung, daß beim Austausch von Bor gegen Kohlenstoff keine Strukturisomerisierung des Boracyclan-Grundgerüsts 105 eintritt, daß auch die Bishydroborierung von o-Divinylbenzol 104c regiospezifisch unter Bildung des 6-Ringsystems 105h verlaufen muß. Damit unterscheidet sich die Selektivität dieser Reaktion deutlich von der Produktverteilung der bereits in der Literatur untersuchten cyclisierenden Hydroborierung von Dienen vergleichbarer Kettenlänge wie dem 1,5-Hexadien mit $\text{BH}_3\text{-THF}$ ⁸⁸⁾ oder Thexylboran ⁸⁹⁻⁹¹⁾, wo immer die bevorzugte Bildung von 7-gliedrigen Boracyclanen beobachtet wird. Der Anteil der sechsgliedrigen 2-Methylborinane geht dabei beim Übergang von $\text{BH}_3\text{-THF}$ zu Thexylboran 90 von 30 auf 2 Prozent zurück.

Für dieses gegensätzliche Verhalten lassen sich zwei Gründe anführen. Zum einen liegen die langsam aus den Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukten in situ freigesetzten Organoborane in geringer Konzentration und damit monomer gegenüber einem großen Olefinüberschuß vor, wodurch eine Dimerisierung schon aus statistischen Gründen unwahrscheinlich sein dürfte. Die Hydroborierung von o-Divinylbenzol erfolgt also durch ein monomeres Organoboran, während Monothexylboran in Tetrahydrofuran als transkonfigurierte dimere Borspezies vorliegt ^{92, 93)} und infolge des weit größeren Raumbedarfs sterisch anderen dirigierenden Einflüssen bei der Hydroborierung unterliegt. Zum anderen ließe sich die unterschiedliche Selektivität als Folge der im Vergleich zu 1,5-Hexadien geringeren konformativen Beweglichkeit von o-Divinylbenzol und der damit verbundenen Änderung in der

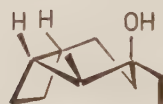
Stabilität der Boracyclane 105 erklären. Die Abhängigkeit der Ringgröße bei den durch cyclisierende Hydroborierung aufgebauten Boracyclanen von der Struktur des Olefins sowie von der des Monoalkylborans bedarf jedoch noch weiterer systematischer Untersuchungen. Vor allem muß dabei der Einfluß von Reaktionszeit und Temperatur, die Literaturbeispiele gelten für Reaktionstemperaturen von 0°C, noch abgeklärt werden.

9.1.6. Die Darstellung von 3-Ethyl-3-hydroxy-2-methyl-
bicyclo[4.2.0]octan

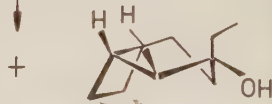
Das durch Cyclodimerisierung von Butadien an Ni-Katalysatoren ⁹⁴⁾ zugängliche cis-1,2-Divinyl-cyclobutan 104d zeigt eine ähnliche Einschränkung der konformativen Beweglichkeit wie 104c. Die cyclisierende Hydroborierung mit dem Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a sollte demnach mit der gleichen Regioselektivität unter Bildung des 6-gliedrigen bicyclischen Boracyclans 105k verlaufen. Dabei wird, je nachdem auf welcher Seite des Olefins die Ringschlußreaktion bzw. der erste Hydroborierungsschritt erfolgt, das Isomerenpaar 105k(1)(2) erzeugt, das sich durch die Stellung der Methylgruppe unterscheidet.



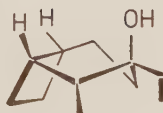
- 1) DCME / Li OC(C₂H₅)₃
- 2) HO-(CH₂)₂-OH
- 3) NaOH / H₂O₂



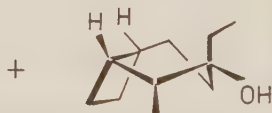
106k(1)



106k(2)



106k(3)



106k(4)

Reakt.zeit	80 h
Sdp. [°C/Torr]	69-73/0.01
Ausb. [%]	40

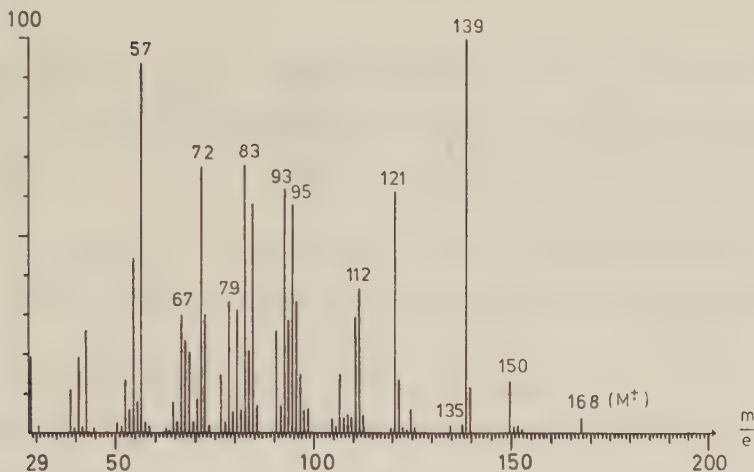
Da cis-1,2-Divinylcyclobutan 104d sich bereits bei relativ niedrigen Temperaturen durch eine Cope-Umlagerung zum stabileren 1,5-Cyclooctadien 104a isomerisiert ⁹⁴⁾, wurde die Hydroborierung nicht bei Raumtemperatur, sondern bei +4°C mit einer auf 80h verlängerten Reaktionszeit vorgenommen.

Bei der nach der DCME-Reaktion durchgeführten GC-MS-Analyse wurde ein Gemisch aus fünf isomeren tertiären Alkoholen im Verhältnis 39:22:19:17:4 mit identischen Massenspektren erhalten, die sich den erwarteten Verbindungen 106k(1-4) und einem zu 4 % vorliegenden noch unbekannten Isomeren zuordnen lassen. Die Strukturen der tertiären Carbinole 106k(1-4) stehen in Einklang mit dem Integrationsverhältnis des ^1H -NMR-Spektrums, in dem die Signale der beiden Methylgruppen bei $\delta = 0,9$ ppm deutlich abgesetzt von denen der weniger abgeschirmten restlichen Protonen erscheinen, die von $\delta = 1,2$ bis $2,5$ ppm absorbieren.



Durch Koinjektion von 106a läßt sich zeigen, daß die Verbindung mit der längsten Retentionszeit (8.1 min) identisch mit 9-Ethyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan 106a (S. 68) ist, das nur über die Hydroborierung von 1,5-Cyclooctadien 104a, dem Cope-Umlagerungsprodukt des eingesetzten cis-1,2-Divinyl-cyclobutans 104d, entstanden sein kann.

Im abgebildeten GC-MS-Massenspektrum des Isomeren mit der kürzesten Retentionszeit läßt sich das Molekülion mit der Masse $m/e = 168$, die Wasserabspaltung $M^+ - 18$ mit $m/e = 150$ und als intensivstes Ion $m/e = 139$, das durch Abspaltung des Ethylrests ($M^+ - 29$) aus dem Molekülion gebildet wird, beobachten. Daraus führt eine weitere Abspaltung von Wasser ($139 - 18$) zum Ion $m/e = 121$ des Kohlenstoffgrundgerüsts, das auch durch Verlust der β -Ethylgruppe aus $m/e = 150$ erzeugt werden kann. Abgesehen von meßtechnisch bedingten Intensitätsschwankungen besitzen die restlichen drei Isomeren dasselbe für tertiäre Alkohole typische Zerfallsmuster mit übereinstimmenden m/e -Werten.



Massenspektrum von 106k durch GC-MS-Analyse

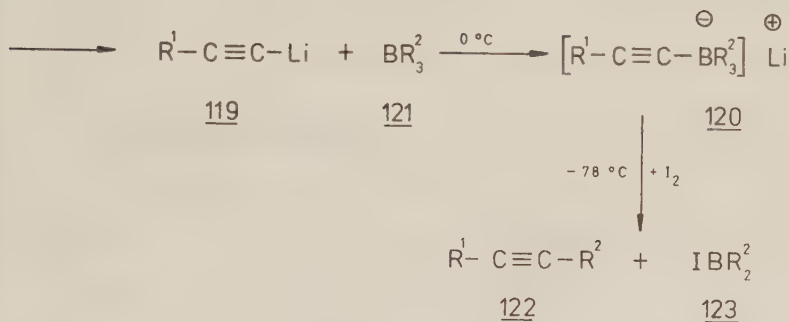
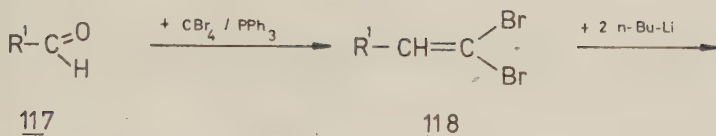
Eine präparative gaschromatographische Trennung der Isomeren 106k, die eine einwandfreie Zuordnung der Strukturen 106k(1-4) zu den jeweiligen GC-Peaks durch NMR-Spektroskopie ermöglicht hätte, blieb ohne Erfolg.

9.2. Die Darstellung von 2,3-Dimethyl-dodec-5-in-1-ol

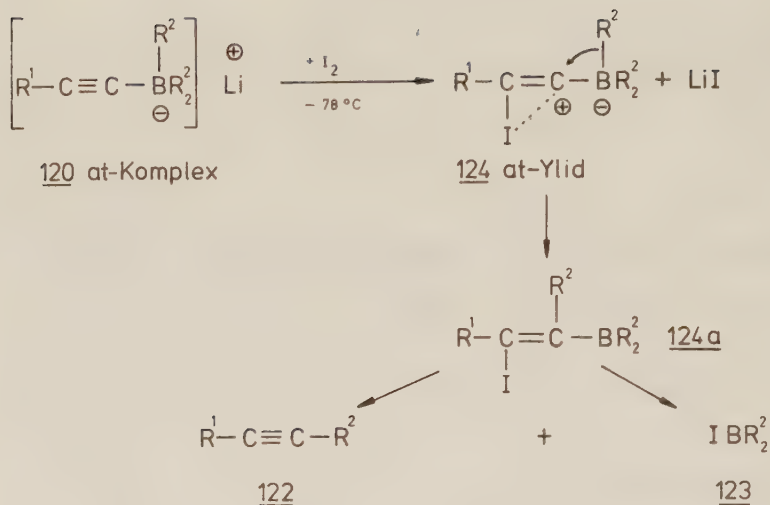
Die Kettenverlängerung von terminalen Alkinen stellt eine wichtige Aufbaureaktion in der Naturstoffchemie dar, da sich C-C-Dreifachbindungen durch partielle Hydrierung selektiv sowohl in E- (95, 98) als auch Z-Olefine (17, 98) überführen lassen. So hat

die Darstellung mono- und bisolefinischer Alkohole und Acetate auf dem "Acetylenweg" Eingang in die Chemie der Pheromone ⁹⁹⁾ gefunden, bei deren Synthese ein Höchstmaß an Regio- und Stereospezifität erforderlich ist.

In diesem Zusammenhang sind C-C-Verknüpfungen, die über atonium-Komplexe als reaktionslenkende Zwischenstufen verlaufen, für die Thematik dieser Arbeit von besonderem Interesse. Die Bildung des at-Komplexes 120 bei der Umsetzung von symmetrischen Trialkylboranen 121 mit Lithium-acetylid 119 und dessen anschließende Spaltung mit Jod konnte bereits bei der stereospezifischen Synthese der Komponenten des Sexualpheromons von *Atharea polyphemus* ¹⁰⁰⁾ sowie der Spannerraupe ¹⁰¹⁾ als Schlüsselreaktion zum Aufbau des olefinischen Kohlenstoffgerüsts benutzt werden. Die dabei erhaltenen langkettigen Alkine 122 lassen sich außerdem als wertvolle Bausteine für die Synthese weiterer Lepidopteren-Pheromone verwenden, da die Überführung von Aldehyden 117 mit Tetrabrommethan und Triphenylphosphan in die Dibromolefine ¹⁰²⁻¹⁰⁴⁾ 118, aus denen beim Behandeln mit Butyllithium die Lithium-acetylde 119 entstehen, einen relativ einfachen Zugang zu den Ausgangsverbindungen 119 gestattet ^{105,10}



Nach einem Vorschlag von H.C. Brown ¹⁰⁷⁾ und in Anlehnung an den für die Zweifel-Synthese von cis-Olefinen postulierten Mechanismus ¹⁰⁸⁾ läuft die Alkylwanderung über den at-Komplex 120 wie folgt ab:



Demzufolge entsteht durch den elektrophilen Angriff eines Iod-Ions auf die Dreifachbindung des at-Komplexes 120 unter Bildung von LiI das at-Ylid 124 oder zumindest eine at-Ylid-ähnliche Zwischenstufe, in welcher das zum Bor benachbarte acetylenische C-Atom eine positive Partialladung trägt. Die dadurch ausgelöste anionische Lockerung der Alkylreste im Boranat-Teil des inversen Ylids hat die rasche 1,2-Verschiebung einer Alkylgruppe zur Folge, wodurch das β -Iodovinylboran 124a erzeugt wird, das unter Dehaloborierung ¹⁰⁹⁾ zu den Verbindungen 122 und 123 zerfällt.

Wie aus der Bildung des Acetylens 122 und des Dialkylboriodids 123 ersichtlich ist, erlaubt diese Aufbausequenz jedoch nur die Übertragung einer der Alkylgruppen R^2 auf das Acetylen.

Um diesen bei vielstufigen Naturstoffsynthesen, wo R^2 meist

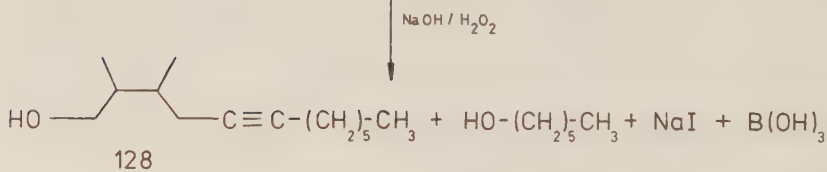
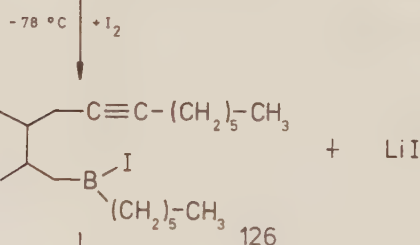
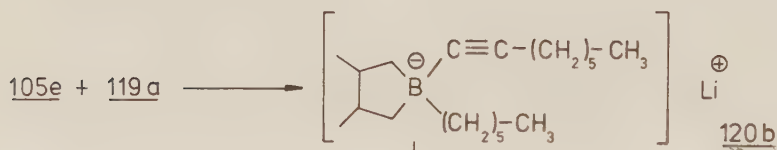
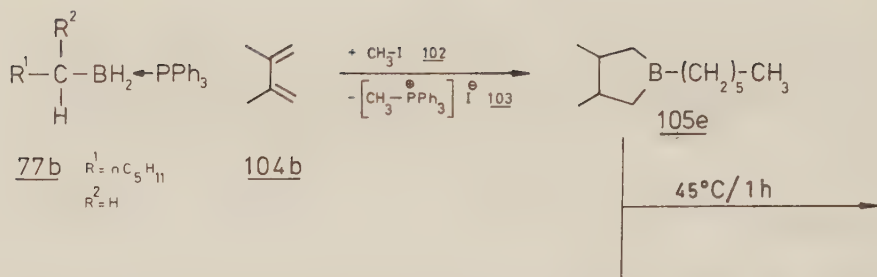
noch eine funktionelle Gruppe trägt ¹⁰⁰), nicht unerheblichen Nachteil zu umgehen, wurde die Reaktion von gemischten Bora-cyclanen des Typs 105, wo die Wanderung des aliphatischen Rests bevorzugt sein sollte, mit Acetyleniden 119 untersucht. Hierzu wurde zunächst unter Anwendung der in Kap. 9.1.1. beschriebenen Methode das durch cyclisierende Hydroborierung von 2,3-Dimethyl-butadien 104b und dem Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a zugängliche Borolan 1051 mit Lithium-octinid 119a ($R^1 = n-C_6H_{13}$) umgesetzt. In Übereinstimmung mit den in der Literatur ^{110, 100}) üblichen Reaktionsbedingungen erfolgte die Vereinigung der beiden Komponenten 1051 und 119a als Lösungen in THF bei 0°C, wobei das Gemisch zur Bildung des Boranat-Komplexes 120a noch 10 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt und anschließend bei -78°C mit einer etherischen Iodlösung versetzt wird.

Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur und anschließender Oxidation des Iodborolans 123a, die eine leichte Abtrennung dieser Verbindung ermöglicht, wird jedoch das erwartete Dec-3-in 122a nicht als Hauptprodukt erhalten, sondern, wie die GC-MS-Analyse und die ¹H-NMR-Spektren zeigen, lediglich in einer Ausbeute von 9 %, bezogen auf das eingesetzte Ethylidentriphenylphosphoran-boran 74a.

Aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Daten bestehen für eine Wanderung des cyclischen Systems keine eindeutigen Hinweise, so daß davon ausgegangen werden kann, daß unter diesen Reaktionsbedingungen die Wanderung der Ethylgruppe bei weitem überwiegt.

Als Hauptmenge wurde in 55 %-iger Ausbeute 1-Iod-oct-1-in, das durch Reaktion von unumgesetzten Lithium-octinid 119a mit Iod entsteht, neben wenig Oct-1-in 125, dem Hydrolyseprodukt von 119a, isoliert. Dies beweist zusammen mit der geringen Ausbeute an Dec-3-in 122a, daß unter den verwendeten Reaktionsbedingungen eine vollständige Bildung des at-Komplexes 120a nicht möglich ist, und somit zum Zeitpunkt der Iod-Zugabe der überwiegende Teil des Acetylids 119a noch nicht abreagiert hatte.

Um eine quantitative Bildung des at-Komplexes zu erreichen, wurde in einem weiteren Beispiel das Borolan 105e mit Lithium-octinid 119a umgesetzt, wobei jedoch nach der Vereinigung der beiden Reaktanten das Reaktionsgemisch für 1h auf 45°C erwärmt wurde. (Die Verwendung von 105e, $R^1 = n-C_5H_{11}$, ermöglicht eine leichtere destillative Reinigung des Rohproduktes.) Die Zugabe von Iod bei -78°C und die sich daran anschließende weitere Aufarbeitung erfolgten wie bereits beschrieben. Unter diesen Bedingungen nimmt der Reaktionsablauf, wie aus dem Formelschema ersichtlich, einen vollkommen anderen Weg:



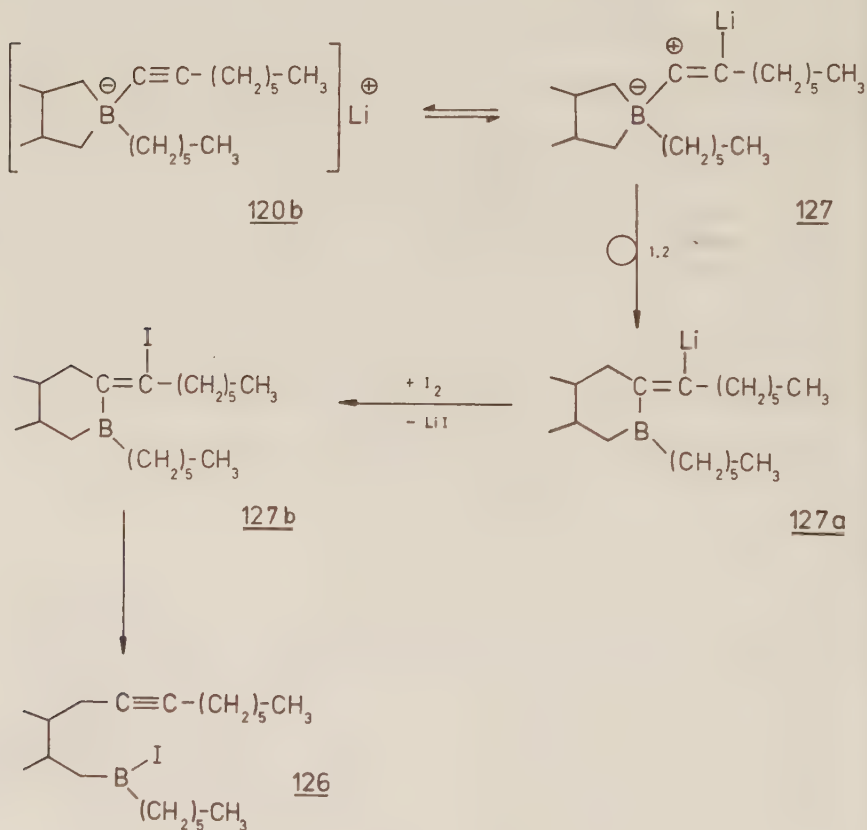
Sdp. [°C/Torr]	92/0.01
Ausb. [%]	47

Durch die Wanderung des cyclischen Rests entsteht unter Ringöffnung des Boracyclansystems das acetylenische Dialkylboriodid 126, dessen Oxidation in 47 %-iger isolierter Ausbeute (bezogen auf eingesetztes 74b) zum 2,3-Dimethyl-dodec-5-in-1-ol 128 führt. Der unterschiedliche Reaktionsablauf wird durch zwei weitere Beobachtungen erhärtet: Zum einen muß, wie aus der Ausbeute von 128 und der Tatsache hervorgeht, daß lediglich Spuren von 1-Iod-oct-1-in nachgewiesen werden konnten, eine weitgehend vollständige Bildung des at-Komplexes 120b angenommen werden. Da andererseits über 95 % n-Hexan-1-ol zurückgewonnen werden konnten, ist die Wanderung des Hexylrests unter diesen Bedingungen vernachlässigbar gering.

Da bei beiden Reaktionen die Umsetzung mit Iod bei -78°C unter identischen Bedingungen vorgenommen wurde, ist die unterschiedliche Produktverteilung nach dem von H.C. Brown vermuteten Mechanismus, wo die 1,2-Alkylwanderung erst nach der Zugabe von Iod erfolgt, nicht erklärbar. Eine Änderung der Reaktionsbedingungen bei der Bildung der at-Komplexe 120 müßte demnach ohne Einfluß auf die Produktverteilung bei der 1,2-Verschiebung bleiben.

Die vorliegenden Ergebnisse sind jedoch nur so interpretierbar, daß die 1,2-Verschiebung zumindest in der Wärme ohne die Anwesenheit von Iod bereits auf der Stufe des at-Komplexes 120b erfolgt. Die zur Erzeugung des at-Ylids 127 notwendige Polarisierung der Dreifachbindung könnte dabei von einem Li-Ion übernommen werden, das die anionische Wanderung des cyclischen Systems zum β -Lithio-vinylboran 127a auslöst. Ähnlich wie bei

der cyclisierenden Hydroborierung scheint die Bildung des 6-gliedrigen Boracyclans bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen begünstigt zu sein, so daß die Verschiebung des aliphatischen Rests unterdrückt wird. Aus 127a entsteht nach der Zugabe von Iod bei -78°C unter Li-Halogen-Austausch und Bildung von LiI das β -Iodo-vinylboran 127b, dessen Dehaloborierung zu 126 führt.



Daß die Bildungstendenz derartiger at-Komplexe sowohl vom Metallion als auch vom Lösungsmittel abhängig ist, zeigen Beobachtungen von Binger et.al.¹¹¹⁾. Die Autoren stellten bei der Umsetzung von Lithium-propinid und Trialkylboranen in unpolaren Lösungsmitteln, aus denen die Komplexe unzersetzt zugänglich waren, eine deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Natriumderivat fest, während aus etherischen Solventien die Komplexe nicht ohne weiteres isoliert werden konnten.

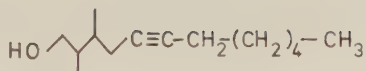
Die Reaktion von gemischten cyclischen Trialkylboranen mit Lithium-Acetyleniden ist nicht nur wegen ihres im Zusammenhang mit dem at-onium-Konzept stehenden mechanistischen Ablaufs erwähnenswert, sondern dürfte auch von präparativem Interesse sein, da die Kettenverlängerung des Acetylen und die bei Pheromonsynthesen erforderliche Einführung der funktionellen Gruppe in einem Zuge erfolgt. Weitere Beispiele müssen zeigen, ob die Verwendung von Butadien als Olefin bei der cyclisierenden Hydroborierung einen einfachen Aufbau von E- und Z-5-olefinischen Pheromonen ermöglicht und ob sich auch größere Ringsysteme an einer 1,2-Verschiebung beteiligen, die den Aufbau weiterer Alken-1-ol-Derivate gestatten würden.

Spektroskopische Eigenschaften von 2,3-Dimethyl-dodec-5-in-1-ol 128

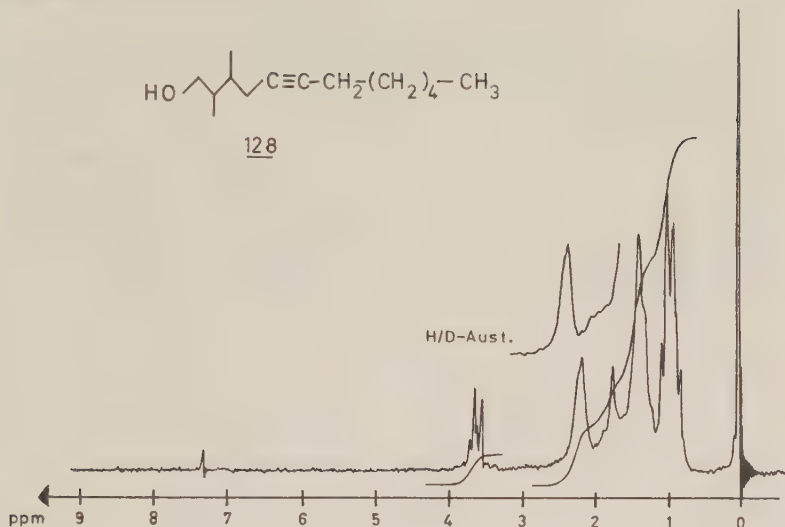
Da bereits bei der cyclisierenden Hydroborierung des 1,3-Dimethylbutadiens 104b, wie in Kap. 9.1.4. beschrieben, die beiden diastereoisomeren Borolane 105e mit cis- bzw. trans-ständigen Methylgruppen erzeugt werden und die Konfiguration an den beiden chiralen C-Atomen bei der Übertragung auf das Acetylen erhalten bleibt, sollte in den NMR-Spektren ein Diastereoisomerenpaar unterscheidbar sein, das eine ähnliche Produktverteilung von ca. 60:40 wie die tertiären Dimethylcyclopentylcarbinole 106e(1-3) aufweist. Demzufolge zeigt das abgebildete ^1H -NMR-Spektrum für die Protonen der $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Gruppe bei $\delta = 3,6$ ppm kein einfaches Dublett mehr, sondern zwei sich überlagernde Dublettsignale, die durch die Kopplung mit den benachbarten Methinprotonen für jede der diastereoisomeren Verbindungen entstehen. Es folgen die Signale der zur Dreifachbindung α -ständigen Protonen bei 2,16 ppm, des OH-Protons, sowie die Resonanzen der stärker abgeschirmten Methylen- und Methinprotonen und die der drei Methylgruppen bei $\delta \approx 0,9$ ppm.

Wesentlich besser beobachtbar ist das Diastereoisomerenpaar 128 im ^{13}C -NMR-Spektrum, wo die Resonanzlinien der ^{13}C -Kerne in der unmittelbaren Umgebung der asymmetrischen C-Atome doppelt erscheinen. Mit wachsender Entfernung von den Methylverzweigungen jedoch werden die Unterschiede in den Resonanzlagen immer geringer, so daß für den unverzweigten Rest keine Aufspaltung der Resonanzlinien mehr erfolgt.

^1H -NMR von

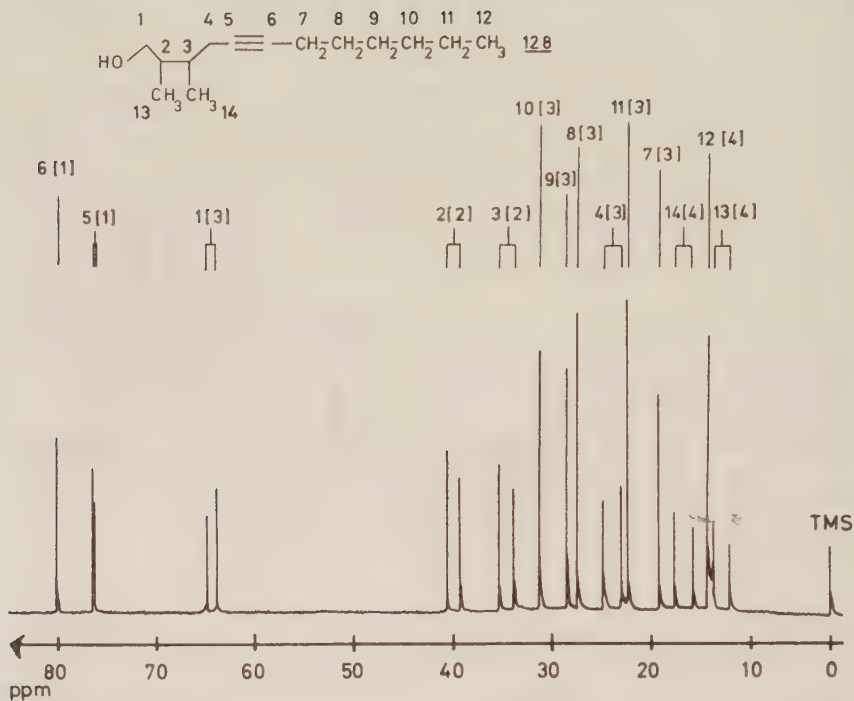


128



Die Berechnung der ^{13}C -Resonanzlagen unter Verwendung der in der Literatur ¹¹²⁾ aufgeführten Daten für die jeweiligen Strukturinkremente erlaubt eine Zuordnung der Signale mit einer Abweichung < 1 ppm zwischen berechneten und experimentell gefundenen Werten und wird im Spektrum durch Zahlen entsprechend der Strukturformel 128 vorgenommen. Die aus dem off-resonance-Spektrum erhaltenen Multiplizitäten sind in eckigen Klammern angegeben.

^{13}C -NMR-Spektrum von



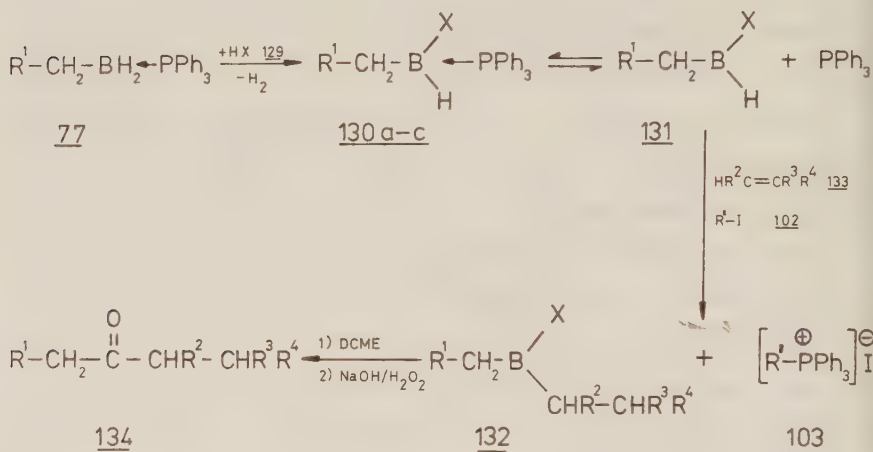
Die relativen Intensitäten der aufgespaltenen Signale betragen ca. 60:40 und befinden sich somit im Einklang mit der für die cyclisierende Hydroborierung gaschromatographisch festgestellten Isomerenverteilung (S. 74) der Alkohole 106e; eine gaschromatographische Trennung des Diastereoisomerenpaares 128 gelang jedoch nicht.

9.3. Die Darstellung von Carbonylverbindungen

Während die Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 77 als bifunktionelle Borane die Übertragung von organischen Resten aus Phosphoniumyliden auf zwei Moläquivalente Olefin bzw. auf ein Bisolefin 104 ermöglichen und über die gemischten Trialkylborane 105 unter C-C-Bindungsknüpfung zu den tertiären Carbinolen 106 führen, sollte sich durch eine gezielte einstufige Monohydroborierung von Olefinen der Anwendungsbereich dieser Verbindungsklasse wesentlich vergrößern lassen. Nach Einführung einer Blockierungsgruppe X und anschließender Hydroborierung der nunmehr monofunktionellen Organoboranzwischenstufen mit einem Mol Olefin wären die gemischten Dialkylborinate 132 zugänglich, die nach dem Austausch von Bor gegen Kohlenstoff und anschließender Oxidation einen synthetischen Zugang zu unsymmetrischen Ketonen 134 aus einer Ylid- und einer Olefinkomponente eröffnen.

Das hydridische Verhalten der beiden Wasserstoffatome in den Komplexen 77 kann zur Erzeugung der monofunktionellen Organoborane 131 ausgenutzt werden. Hierzu wurden die Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 77a-c ($R^2=H$) zunächst mit einer Reihe von X-H-aciden Verbindungen 129 im Verhältnis 1:1 umgesetzt, wobei auch bei längeren Reaktionszeiten nur ein Moläquivalent Wasserstoff pro Mol 77 gebildet wird. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung erfolgte die Freisetzung der Monoalkylborinate 131 aus den entsprechenden Addukten 130 in Gegenwart eines Olefins 133 mit Methyl- oder Benzyljodid 102 analog der bereits

beschriebenen Methode unter Entfernung des Triphenylphosphanrests als schwerlöslichem Phosphoniumsalz 103. Dabei sollten die gemischten Dialkylborinate 132 entstehen, die sich nach der DCME-Methode in die gemischten Ketone 134 überführen lassen (113, 114).



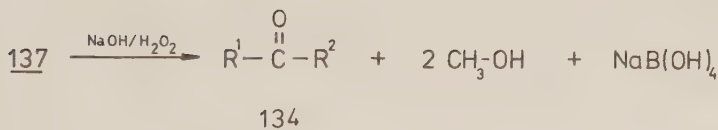
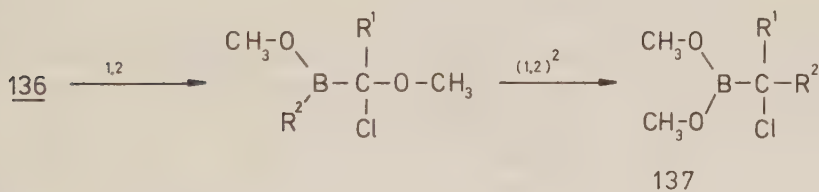
X = a) Cl; b) -O-CH₃; c) -O-Ph

77b: R¹ = n-C₅H₁₁

134a: R² = H; R³ = n-C₅H₁₁; R⁴ = H

Bei der Umsetzung der Dialkylborinate 132, die für X = Cl vorher mit Methanol in die Methoxyderivate (X = OCH₃) überführt wurden, mit α,α-Dichlormethyl-methylether 111 (DCME) bleibt die Wanderung der organischen Reste R¹ und R², welche über den at-Komplex 135 sowie das at-Ylid 136 verläuft, auf der Stufe

der in diesem Fall isolierbaren ¹¹⁵⁾ α-Chlorboronsäure-ester 137 stehen. Die Oxidation von 137 mit alkalischem H₂O₂ liefert die Ketone 134.



Orientierende Versuche ergaben jedoch, daß bei Verwendung von X-H-aciden Verbindungen 129 wie HCl, Methanol oder Phenol nicht nur das erwartete Keton 134, sondern ein Gemisch aus Keton und beträchtlichen Mengen der tertiären Alkohole 138 erhalten werden. Die Gesamtausbeute an Keton beträgt, bezogen auf das ein-

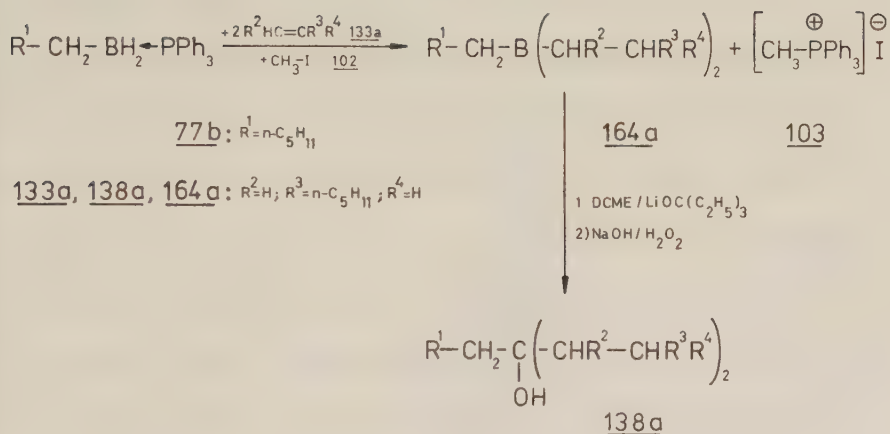
gesetzte Hexylidentriphenylphosphoran-boran 74b ($R^1 = n-C_5H_{11}$), bei Verwendung einer 3-molaren etherischen HCl-Lösung 129a und einer Reaktionszeit von 3h lediglich 7 %.

Die durch GC-MS-Analyse festgestellte Produktverteilung, die Reaktionszeiten und Temperaturen bis zur Zugabe von CH_3I 102 sowie des Olefins 133a sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 5: Produktverteilung in Abhängigkeit vom Substituenten X bei Verwendung von 77b ($R^1 = n-C_5H_{11}$) und 1-Hepten 133a ($R^2 = H$, $R^3 = n-C_5H_{11}$, $R^4 = H$)

<u>129</u>	X	Zeit	Temp.	% Keton <u>134a</u>	% Alkohol <u>138a</u>
a)	Cl	3h	RT	19	81
b)	CH_3-O-	30 Min 30 Min	0°C RT	45	55
c)	 -O-	6h	RT	58	42
c)	 -O-	6h	45°C	45	55

Unter den in Tab. 5 aufgeführten Reaktionsbedingungen stellt somit die Bildung der tertiären Carbinole 138 die Hauptreaktion dar, die sich nur durch eine Dihydroborierungsreaktion von 77b mit 2 Mol Olefin 133a verstehen läßt und über das gemischte Trialkylboran 164a zum Di-n-heptyl-n-hexylcarbinol 138a führt:



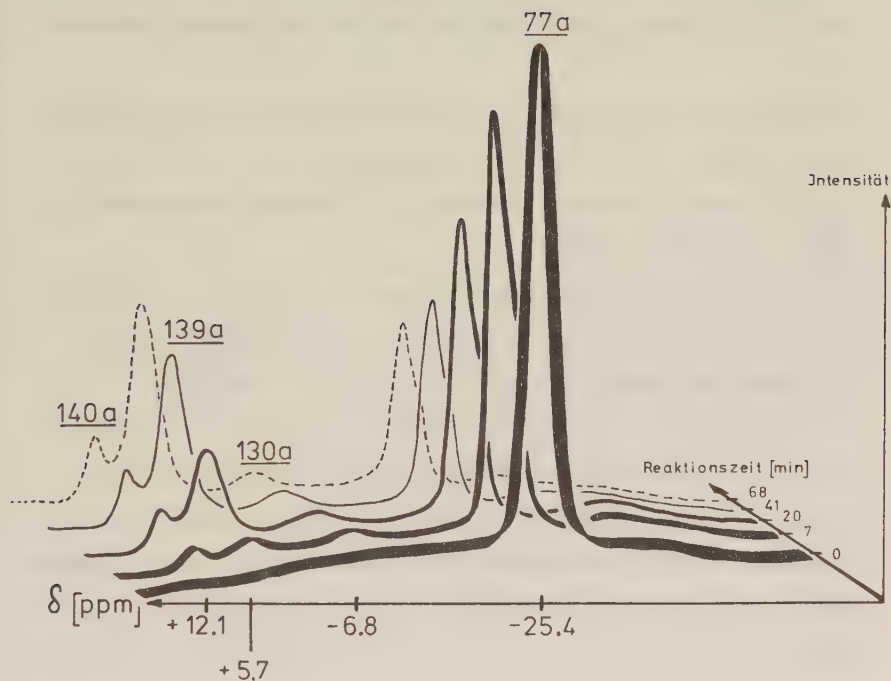
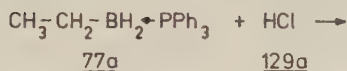
Des weiteren zeigt Tab. 5 eine starke Abhängigkeit der Produktverteilung von der Art der verwendeten X-H-aciden Verbindung 129, die sich beim Übergang von HCl 129a zu den Alkoholen 129b und c deutlich zugunsten des Ketons verbessert, sowie von den Reaktionsbedingungen, die bei Erhöhung der Reaktionstemperatur die Bishydroborierung wieder zur Hauptreaktion werden lassen (129c).

Dabei bleibt die Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel, in dem bereits Hydroborierungen mit Chlorboranen durchgeführt wurden ¹¹⁶⁾, ohne wesentlichen Einfluß auf die Produktverteilung, was durch die Umsetzung von 77b mit etherischer HCl und 133a in THF sowie in CH₂Cl₂ bestätigt werden konnte.

Da bei allen für 129a-c untersuchten Reaktionen die Wasserstoffentwicklung und damit die Bildung des Monochlor-monoalkylboran-triphenylphosphanaddukts 130 ($X = Cl$) quantitativ und irreversibel verlaufen ist, läßt sich das Auftreten der tertiären Carbinole 138a nur durch eine Rückreaktion von 130 zum bifunktionellen Addukt 77 erklären, die jedoch nicht auf direktem Wege erfolgen kann, sondern die Beteiligung einer weiteren Boranspezies erfordert.

Um die Ursache dieser zunächst unverständlichen Produktverteilung zu untersuchen, wurde der zeitliche Ablauf der Reaktion von etherischer HCl mit dem Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a ($R^1 = CH_3$) in Methylenchlorid als Lösungsmittel ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur gegen Bortrifluorid-etherat als externem Standard vorgenommen und lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

^{11}B -NMR für die Reaktion



Neben dem Signal der Ausgangsverbindung 77a bei $\delta = -25,4$ ppm, deren ^{11}B -Spektrum bereits auf S. 51 diskutiert wurde (die geringen Abweichungen in der chemischen Verschiebung sind auf den Einfluß des Lösungsmittels zurückzuführen) erscheinen nach der Zugabe von etherischer HCl unter Abnahme der Signalintensität der Ausgangsverbindung 77a drei weitere Borspezies bei

$\delta = -6,8, +5,7$ sowie $+12,1$ ppm. Die beiden Signale bei tiefem Feld zeigen eine stetige Zunahme im weiteren Verlauf der Reaktion, während für die Signalintensität der bei $-6,8$ ppm absorbierenden Verbindung praktisch keine Veränderung zu verzeichnen ist und diese somit über den ganzen Zeitbereich konstant bleibt.

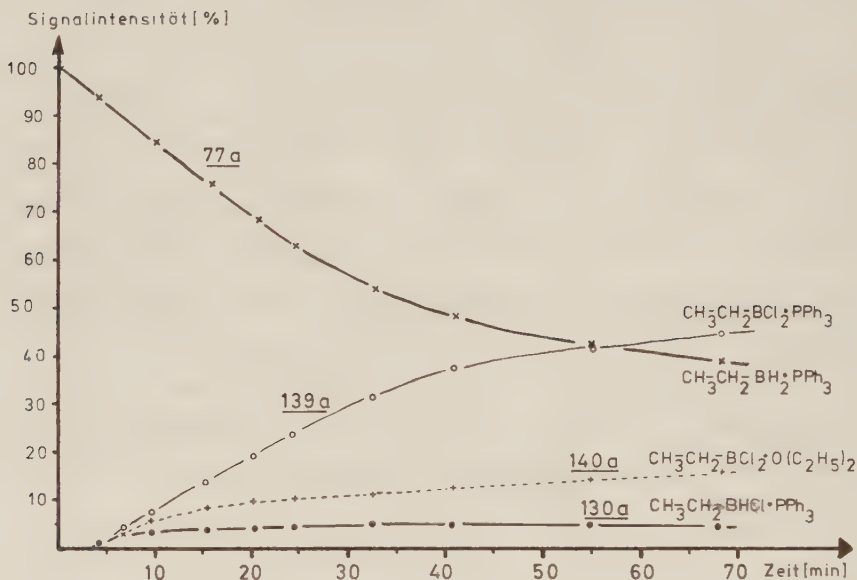
Zusätzliche Informationen, die eine Strukturzuordnung ermöglichen, können sowohl aus den Signallagen wie aus den ^1H -entkoppelten Spektren gewonnen werden, deren Kopplungskonstanten in Tab. 6 aufgeführt sind.

Da für die chemischen Verschiebungen der in Frage kommenden Borspezies keine Literaturdaten bekannt sind, mußte eine Berechnung der Signallagen über eine Iterationsmethode ¹¹⁷⁾ erfolgen, mit deren Hilfe die Beiträge der einzelnen Strukturwechselwirkungen aus den Verschiebungen tabellierter Verbindungen ³⁶⁾ abgeleitet werden konnten. Der Vergleich mit den experimentell gefundenen Werten erlaubt unter Einbeziehung der jeweiligen B-H- sowie B-P-Kopplungen folgende Strukturzuordnung:

Tab. 6: Strukturzuordnung der bei d, Umsetzung von 77a
mit 129a gebildeten Verbindungen

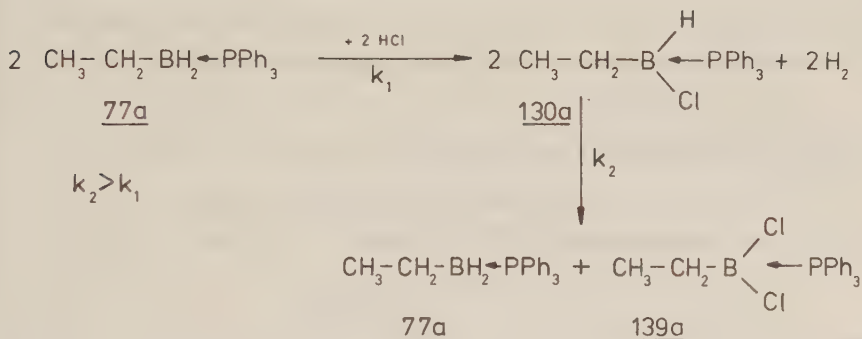
Nr.	$\delta_{\text{gef.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$	$^2_J^{11}\text{B}-^{31}\text{P}$	$^2_J^{11}\text{B}-^1\text{H}$	Struktur
<u>130a</u>	-6,8	-7,2	$\sim 50 \text{ Hz}$	$\sim 90 \text{ Hz}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-B} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{H} \end{array} \leftarrow \text{PPh}_3$
<u>139a</u>	+5,7	+6,1	$\sim 70 \text{ Hz}$	-	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-B} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \leftarrow \text{PPh}_3$
<u>140a</u>	+12,1	+15,9	-	-	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-B} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \leftarrow \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Eine Auftragung der relativen Signalintensitäten gegen die Zeit ergibt während der ersten 70 min. für den Ablauf der Umsetzung von 77a mit 129a unter Berücksichtigung der Strukturzuordnung das folgende Bild:



Hieraus ist ersichtlich, daß sich die Konzentration der im geringsten Ausmaß gebildeten Verbindung, dem gesuchten Monochlormonoethylboran-addukt 130a, über den beobachteten Zeitraum hinweg nicht ändert, also quasi stationär ist. Anstelle von 130a entsteht hingegen in weit größerem Ausmaß die Dichlorboranspezies 139a und als weiteres Folgeprodukt hiervon durch partiellen Austausch von Triphenylphosphan gegen Diethylether als Donor das Addukt 140a. Somit gelten für den Reaktionsablauf die Bedingung des Quasistationaritätsprinzips ¹¹⁸⁾, und die Auftragung zeigt die für steady-state Reaktionen charakteristische

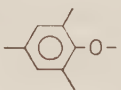
Konzentrationsabhängigkeit einer reaktionslenkenden reaktiven Zwischenstufe. Dies bedeutet, daß der erste Reaktionsschritt, nämlich die Bildung des Monochlor-monoalkylboran-addukts 130a, relativ langsam verläuft und von einer schnellen Sekundärreaktion gefolgt ist, in der die Zwischenstufe 130a zum Dichlorboran-addukt 139a disproportioniert:



Durch diese Disproportionierung wird ein Konzentrationsanstieg des Monochlorborans 130a während der Umsetzung verhindert und als Hauptreaktion die Ausgangsverbindung 77a zurückgebildet, die nach Bishydroborierung und DCME-Reaktion die tertiären Carbinole 138a liefert. Eine analoge Austauschreaktion wurde von H.C. Brown et al. für das Thexyl-monochlorboran in Diethylether ¹¹⁶⁾ sowie bei der Hydroborierung von Olefinen mit Monochlorboran H_2BCl in THF beschrieben, wo als Hauptprodukte Trialkylboran und Monoalkyldichlorboran nachgewiesen werden konnten ¹¹⁹⁾.

Um diese unerwünschte Disproportionierung der Monoalkylborinate 130 zu vermeiden, bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Zum einen kann die Disproportionierung, wie bereits die Ergebnisse aus Tab. 5 andeuten, durch den Übergang zu sterisch anspruchsvolleren X-H-aciden Verbindungen merklich zurückgedrängt werden. Aus diesem Grunde wurde unter Verwendung des sperrigen 2,4,6-Trimethylphenols 129d eine Reihe weiterer Umsetzungen mit 77b durchgeführt, die eine deutliche Verschiebung der Produktverteilung bewirken und in Tab. 7 zusammengefaßt sind.

Tab. 7: Produktverteilung der Umsetzung von 77b ($R^1 = n-C_5H_{11}$) mit 2,4,6-Trimethylphenol 129d in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bis zur Zugabe von 1-Hepten 133a ($R^2 = H$, $R^3 = n-C_5H_{11}$, $R^4 = H$) sowie 102

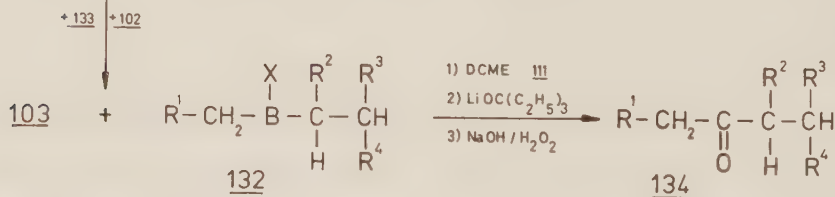
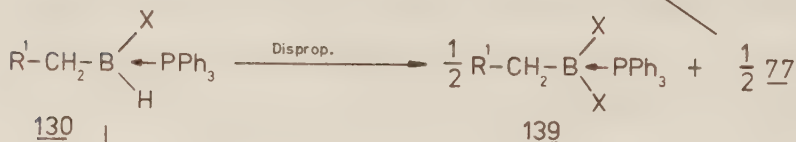
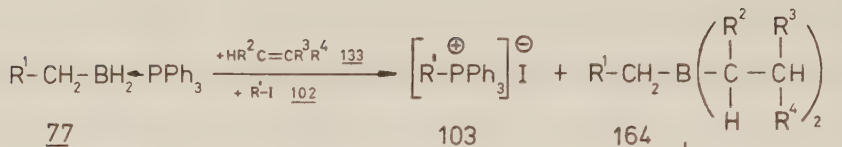
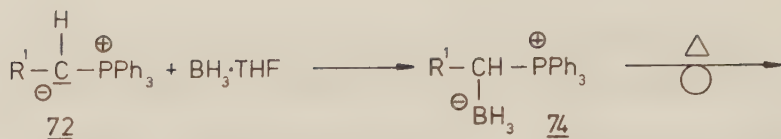
<u>129</u>	X	Zeit	Temp.	% Keton <u>134a</u>	% Alkohol <u>138a</u>
d)		16h	RT	62	38
		4h	RT	75	25
		30min	RT	91	9

Hieraus zeichnet sich andererseits ab, daß durch eine drastische Verkürzung der Umsetzungsdauer der reaktionslenkende instabile at-onium-Komplex 130 unter sofortiger Hydroborierung aus der Reaktion entfernt werden kann, bevor eine Disproportionierung stattfindet, bei der die in Tab. 5 und 7 aufgeführten Produktgemische entstehen.

Versetzt man die Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 77 in THF mit einer Lösung äquimolarer Mengen des sperrigen 2,4,6-Trimethylphenols 129d, eines Olefins 133 und Methyl- bzw. Benzyljodid 102, so reagiert das aus 129d und 77 gebildete Monoalkylborinat-addukt 130 in Gegenwart von 102 sofort unter Hydroborierung und Entfernung des Triphenylphosphans zum freien Dialkylborinat 132, wobei die hierzu parallel verlaufende Wasserstoffentwicklung nach ca. 4-5 Stunden beendet ist.

Die Disproportionierung von 130 wird bei gleichzeitiger Zugabe der Reaktanten 102, 129d und 133 nahezu vollständig unterdrückt und die Überführung von 132 in die unsymmetrischen Ketone 134 mit der DCME-Methode gelingt ohne Schwierigkeiten. Dabei beträgt der Anteil der im Rohprodukt gaschromatographisch nachweisbaren Alkohole 138 meist weniger als 1 %.

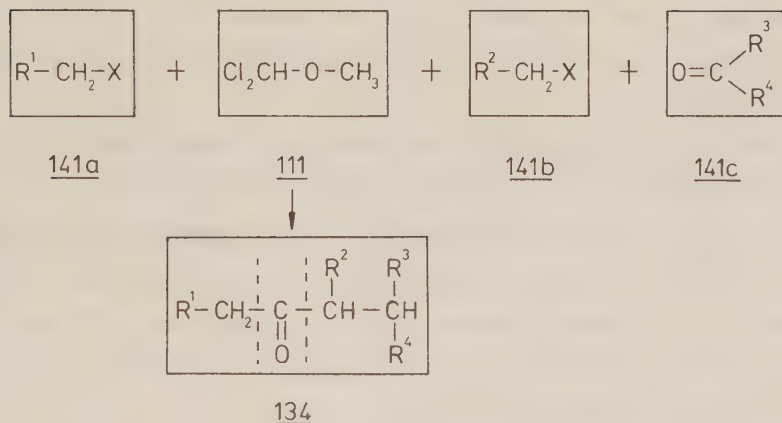
Diese allgemeine Aufbausequenz für Ketone 134 aus Yliden 72 über die Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 77 stellt sich unter Berücksichtigung der Disproportionierungsreaktion, die jedoch bei Verwendung von 129d unter den eben genannten Bedingungen vernachlässigbar gering ist, wie folgt dar:



102 : $\text{R}^1 = \text{CH}_3$; $-\text{CH}_2\text{-Ph}$

129 : $\text{X} = \text{a) Cl; b) }-\text{O}-\text{CH}_3; \text{c) }-\text{O}-\text{Ph; d) }-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$

Da man Ylide 72 aus Alkylhalogeniden (bzw. Tosylaten) darstellt und die Olefine 133 durch Wittig-Reaktion aus den Carbonylverbindungen 141c zugänglich sind, läßt sich dieses Baukastenprinzip für Ketone 134 auf zwei verschiedene Alkylhalogenide 141a und 141b, die Carbonylverbindung 141c und DCME 111 als Grundbausteine zurückführen.



Die Tabelle 8 gibt einen Überblick über die nach dieser Methode aus Alkylidentriphenylphosphoran-boranen 74 unter Verwendung von 2,4,6-Trimethylphenol 129d dargestellten unsymmetrischen Ketone 134, von denen die Verbindungen 134d (6-Methyl-3-octanon), 134e (3-Decanon) und 134f (3-Tetradecanon) als Naturstoffe zur Gruppe der Alarmpheromone gehören.

Diese Botenstoffe, die zur chemischen Informationsübermittlung bei Staaten bildenden Insekten dienen, stellen hinsichtlich

ihrer chemischen Struktur eine relativ heterogene Substanzklasse dar, welche neben Kohlenwasserstoffen, Terpen-aldehyden und Alkoholen vor allem aus einer großen Zahl von langkettigen Ketonen besteht ⁹⁹⁾. Alarmpheromone lassen sich bei allen Ameisenarten mit volkreichen Kolonien nachweisen und werden meist im Hinterdarm sowie in den Mandibel- und Duforeschen Drüsen produziert. Als Signalstoffe, die bei Störungen im Nestbereich freigesetzt werden, rufen sie bei der Abgabe an die Umwelt eine erhöhte lokomotorische Aktivität, Angriffsverhalten und weitere stereotype Reaktionen der Arbeiterinnen hervor. Dabei ist die Auslösung der Alarmreaktion auf einen bestimmten Konzentrationsbereich beschränkt. In sehr geringen Konzentrationen hat das Alarmsekret sehr oft Attraktiv-, in stark überhöhter Konzentration wie auch größerer Entfernung jedoch Repellentwirkung. Im Vergleich zu anderen Pheromonsystemen klingt, wenn nicht weitere Signale folgen, die Erregung der Arbeiterinnen bereits nach wenigen Minuten ab ¹²⁰⁾.

So konnte die Verbindung 134d bei sieben von zehn untersuchten *Myrmica*-Arten, 134c bei deren Untergattung *Mamica* und 134f bei einer *Lasius*-Art als Komponenten im verhaltensauslösenden Alarmpheromon-Komplex nachgewiesen werden ¹²⁰⁻¹²²⁾.

Die Anwendung derartiger Substanzen spielt zwar bis heute in der umweltfreundlichen Schädlingsbekämpfung eine untergeordnete Rolle, jedoch dürfte diese Methode zur C-C-Bindungsknüpfung unter gleichzeitiger Einführung einer Carbonylfunktion den synthetischen Zugang zu einer Reihe weiterer Naturstoffe wie langkettigen sekundären Alkoholen oder 1,1-disubstituierten Olefi-

nen und anderen bei der Synthese von Naturstoffen wichtigen Synthonen ermöglichen.

Tab. 8: Ketone 134 aus 74 durch thermische Umlagerung, Umsetzung mit 129d, anschließende Reaktion mit 102 und Olefinen zu 132 und nachfolgender DCME-Reaktion:

<u>134</u>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Sdp. [°C/Torr]	[%] Ausb.	Struktur
a	C ₅ H ₁₁	H	H	C ₅ H ₁₁	90/0,4	41	
b	C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	C ₄ H ₉	85/0,4	43	
c	C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		H	85/0,1	40	
d	CH ₃	H	H	HC(CH ₃)-C ₂ H ₅	84/35	36	
e	CH ₃	H	H	C ₅ H ₁₁	83/17	40	
f	CH ₃	H	H	C ₉ H ₁₉	102/0,6	45	

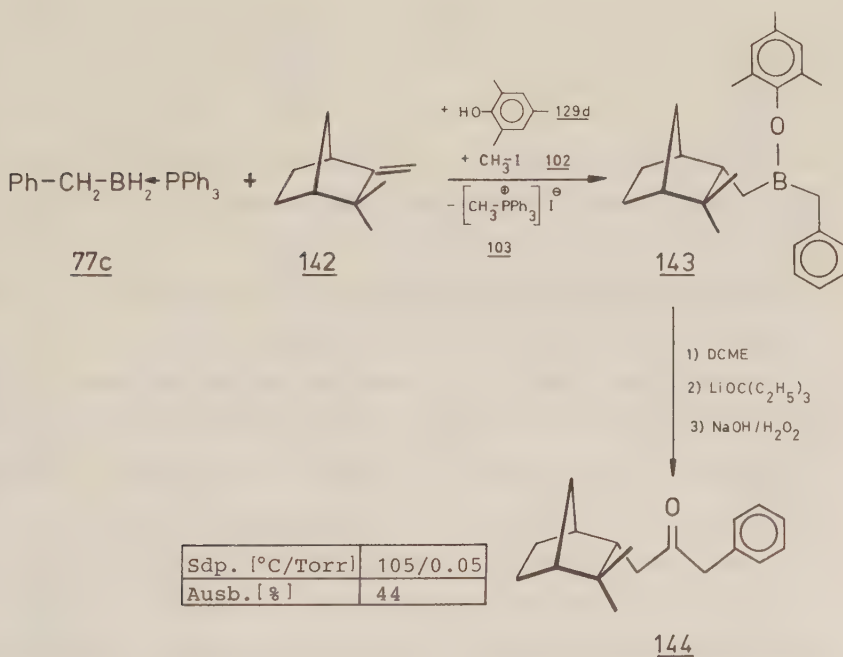
Die angegebenen Ausbeuten an isoliertem Keton 134 sind nicht optimiert. Sie beziehen sich auf eingesetztes 74 und damit über

sechs nicht isolierte Reaktionsstufen, d.h. die durchschnittliche Ausbeute pro Reaktionsstufe liegt bei ca. 86 %. Die Reinigung bzw. Abtrennung von dem bei der DCME-Reaktion gebildeten Triethylcarbinol erfolgt durch langsame fraktionierte Kugelrohrdestillation. Wegen der weit geringeren Siedepunktsunterschiede wird die Isolation der niedriger siedenden Verbindungen 134d und e aus den Rohprodukten durch präparative Mitteldruck-Flüssigchromatographie unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen mit anschließender Kugelrohrdestillation vorgenommen und um die Ausbeuteverluste möglichst niedrig zu halten, in allen Fällen die Abtrennung von 134 gaschromatographisch verfolgt. Die angegebenen Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur bei der Kugelrohrdestillation.

Diese Methode zur Darstellung von Ketonen, die sich als reduktive Acylierung von Olefinen auffassen läßt und für $R^2=H$ regioselektiv an der terminalen Position verläuft, ermöglicht gegenüber den in der Literatur bekannten Methoden, bei denen entweder die geringe Wanderungstendenz des Thexylrests in Thexyldialkylorganoboranen ^{116, 124, 125)}, oder aber die Darstellbarkeit von Dialkylhalogenboranen $RR'BBr$ ¹²⁶⁾ aus $HBBR_2 \cdot S(CH_3)_2$ ¹²⁷⁾ durch aufeinanderfolgende Hydroborierungs-Reduktions-Hydroborierungsschritte ausgenützt wird, auch die Verwendung von Organoboranen, die nicht durch Hydroborierung zugänglich sind. Wie bereits die mit dem Monobenzylboran-addukt 77c durchgeführte Synthese von Benzyl-cyclohexyl-keton 134c zeigt, ist diese Darstellungsmethode in weiten Grenzen anwendbar und ge-

stattet außerdem den Aufbau komplizierterer Ketonstrukturen.

Ausgehend vom Monobenzylboran-addukt 77c konnte unter Verwendung von Camphen 142 als bicyclischer Olefinkomponente das Camphanyl-benzyl-Keton 144 dargestellt werden, dessen Synthese über das sterisch gehinderte Dialkylborinat 143 erfolgt.



Da bei der Bildung des Dialkylborinats 143 prinzipiell zwei Stereoisomere, die exo- und die endo-Form entstehen können, deren Stereochemie bei der Überführung in das Keton 144 erhal-

ten bleibt, ist es möglich, nach der Bestimmung der Isomerenverteilung von 144 auf die Stereoselektivität des Hydroborierungsschritts zurückzuschließen.

Hierzu ist eine genauere Betrachtung der NMR-Spektren von 144 nötig, wobei zunächst auf die ^1H -NMR-Spektren näher eingegangen werden soll.

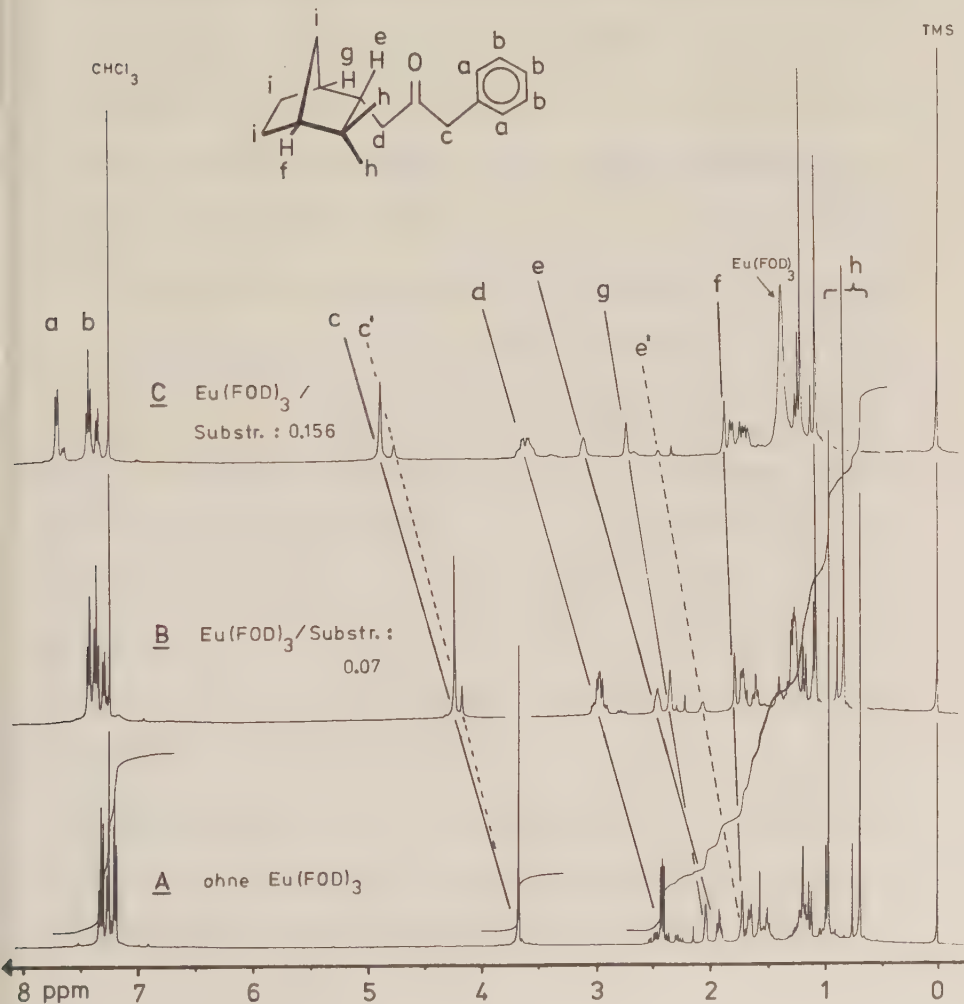
^1H -NMR-Spektren von 144

Die Interpretation des 400 MHz- ^1H -Spektrums, in dem die Resonanzsignale nicht mehr ohne weiteres zugeordnet werden können, ist nur mit Hilfe von Verschiebungsreagenzien möglich, durch deren Anwendung bei derart komplizierten Systemen ein beträchtlicher Informationsgewinn erzielt werden kann.

Grundlage dieser induzierten Verschiebung ist die Komplexbildung zwischen dem Shift-Reagenz Tris 1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyloctandionato(4,6) -europium, kurz $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ genannt, in dem das Eu^{3+} -Ion noch freie Koordinationsstellen besitzt, und dem Substrat 144. Die Komplexbildung erfolgt an der funktionellen Gruppe des Ketons, wobei die Stärke des Verschiebungseffekts vom Abstand der Protonen vom Komplexbildungszentrum abhängig ist, und der Effekt mit wachsender Entfernung von diesem abnimmt ¹²⁸⁾. In den abgebildeten Spektren, A, B, C, von denen B und C mit einem wachsenden molaren Verhältnis an $\text{Eu}(\text{FOD})_3$ Substrat versetzt wurde, (hier durch den vertikalen Abstand der Spektren wiedergegeben) kann aus der Steigung der eingezeichneten Geraden die Größe des Verschiebungseffekts und damit

die Entfernung der jeweiligen Protonensorte von der C=O-Gruppe
direkt abgelesen werden. Auf diese Weise kann unter Berücksich-
tigung des Integrationsverhältnisses, das für Spektrum A wie-
dergegeben ist, eine Signalzuordnung vorgenommen werden.

400 MHz- ^1H -NMR von 144 unter Zusatz von $\text{Eu}(\text{FOD})_3$



Im Spektrum A können die Signale der aromatischen Protonen (a, b) in der hierfür üblichen Lage beobachtet werden. Der Zusatz von Shift-Reagenz (B, C) erlaubt eine Unterscheidung der stärker zu tiefem Feld verschobenen o-Protonen (a) von den restlichen aromatischen Protonen (b). Auch die benzyllischen CH_2 -Protonen (c) sind aufgrund ihrer chemischen Verschiebung genauso wie die diastereotopen Protonen der $\text{CH}_2\text{-CO}$ -Gruppe (d) bei $\delta = 2,4$ ppm zuzuordnen. Abgesehen von den Signalen der beiden Methylgruppen (h), die für jede der Methylgruppen doppelt erscheinen und aus deren Intensitätsverhältnis sich wie bei (c) und (c') eine Stereoisomerenverteilung von 80:20 ergibt, ist eine zuverlässige Zuordnung der weiteren Signale nur noch unter Zuhilfenahme des Verschiebungseffekts möglich. Den Geraden mit der geringsten Steigung, d.h. den größten Unterschieden in der chemischen Verschiebung, die bereits den beiden CH_2 -Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zur C=O -Funktion zugeordnet wurden, folgt mit vergleichbarer Steigung das Signal des einzelnen Protons (e) und mit etwas größerer das des zweiten Isomeren (e') (gestrichelte Linien). Somit können den beiden verbleibenden Signalen die Absorptionen der beiden Brückenkopfprotonen (g) und (f) zugeordnet werden, von denen letzteres durch die Zugabe des Verschiebungsreagenz kaum mehr beeinflusst wird. Das Brückenkopfproton (g) besitzt außer der Kopplung mit den übrigen Protonen (i) noch eine weitere Kopplung mit dem Methinproton (e), deren Größe gemäß der Karplus-Gleichung¹²⁸⁾ vom Diederwinkel zwischen (g) und (e) und damit von der Stereochemie der beiden Isomeren abhängig ist. Für die endo-Verbin-

dung beträgt der Diederwinkel ca. 45° , was zu einer Kopplungskonstanten von ca. 5 Hz führen sollte, während der Winkel für das exo-Isomere mit ca. 90° eine Kopplungskonstante nahe 0 Hz bedingt, die eine deutliche Verschmälerung der Resonanzlinie zur Folge hat. Das Signal für das exo-Isomere erscheint nur wenig Tieffeld verschoben neben (g) bei 2,16 ppm. Somit läßt sich anhand der Signalform des Brückenkopfprotons (g) in der 80:20-Produktverteilung als Hauptmenge das endo-Isomere 144 bestimmen.

Weit weniger aufwendig kann dieses Problem mit Hilfe der ^{13}C -Spektroskopie gelöst werden.

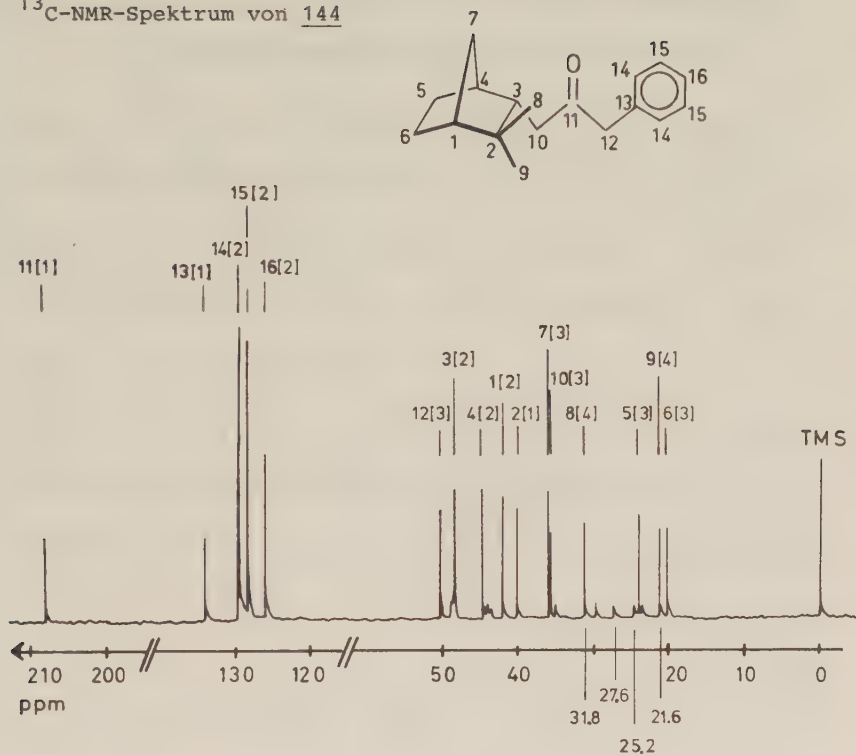
^{13}C -NMR-Spektrum von 144

Im ^{13}C -Spektrum sind wie in der Protonenresonanz zwei Isomere, deren vergleichbare ^{13}C -Relaxationszeiten eine quantitative Zuordnung erlauben, im Verhältnis 80:20 beobachtbar, die sich durch die chemische Verschiebung der beiden Methyl- ^{13}C -Atome ziemlich stark voneinander unterscheiden. Eine Zuordnung ist möglich, wenn man die bekannten Signallagen der beiden Methylkohlenstoffe des Camphens 142, die bei 29,5 und 25,9 ppm absorbieren ¹²⁹⁾, als Grundwerte betrachtet und für jede der Methylgruppen, welche nunmehr in 144 zum neu hinzugekommenen γ -Substituenten ($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Ph}$) antiklinal oder synperiplanar stehen, die in der Literatur ¹¹²⁾ aufgeführte stereochemische Korrektur berücksichtigt. Diese beträgt im ersten Fall

+ 0 ppm und für die synperiplanare Stellung -4,0 ppm. Hieraus läßt sich in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Verschiebungen von 31,8 bzw. 21,6 ppm die Signallage der beiden Methyl-Kohlenstoffe für das endo- sowie das exo-Isomere (25,2 bzw. 27,6 ppm) voraussagen und als Hauptmenge eindeutig das endo-Isomere identifizieren.

Die Zuordnung der restlichen Signale, welche sich durch Vergleich mit den für das Camphen ¹²⁹⁾ bzw. das 2,2-Dimethylnorbornan ¹²⁹⁾ angegebenen Literaturwerten und durch Berechnung der Resonanzlagen mit der Inkrementmethode ¹¹²⁾ ergibt, zur Strukturformel im abgebildeten Spektrum erfolgt, wie bereits beschrieben, durch Zahlen. Die Genauigkeit der verwendeten Methode läßt dabei jedoch keine genaue Zuordnung von Signal 7 und 10 zu, da der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen diesen beiden Signalen lediglich 0,12 ppm beträgt.

^{13}C -NMR-Spektrum von 144



Wie die Interpretation der NMR-Spektren ergibt, verläuft die Hydroborierung von Camphen 142 mit dem Monobenzylboran-triphenylphosphanaddukt 77c mit 80 % weitgehend stereoselektiv unter Bildung des endo-Isomeren von 144.

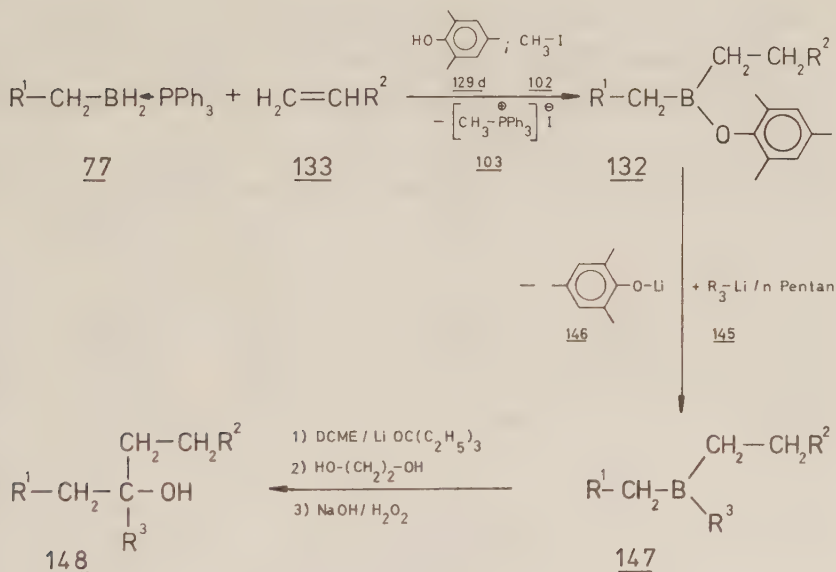
9.4. Die Darstellung von total gemischten Trialkylboranen und ihre Derivatisierung zu tertiären Alkoholen

Ein einfacher und allgemein anwendbarer synthetischer Zugang zu Trialkylboranen mit drei verschiedenen Resten am Bor war in der Organoboranchemie für lange Zeit nicht realisierbar. Außer einer erst in jüngerer Zeit veröffentlichten Darstellung derartiger Trialkylborane ist keine allgemeine Synthese von total gemischten Organoboranen bekannt, die nicht auf die Verwendung des Thexylborans beschränkt ist ^{124, 125, 130}). Hierbei wird ausgehend von $\text{HBr}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ¹²⁷⁾ zunächst durch Hydroborierung das Monoalkyldibromboran dargestellt, das durch stufenweisen zweimaligen Halogen-Hydridaustausch mit LiAlH_4 und nachfolgender Hydroborierung mit verschiedenen Olefinen die gemischten Trialkylborane liefert ¹²⁶⁾.

Der Aufbau von gemischten Dialkylborinaten 132 aus Yliden 72 und Olefinen 133 durch die bereits beschriebene kontrollierte einstufige Hydroborierung von Monoalkylboranen in Gegenwart des sterisch gehinderten 2,4,6-Trimethylphenols 129d gestattet einen neuen Zugang zu dieser Verbindungsklasse.

Führt man die Darstellung der Dialkylborinate 132 wie bei der Ketonsynthese in THF durch, so kann nach Austausch des etherischen Solvens gegen n-Pentan die Phenoxygruppe des Dialkylborinats 132 mit Organolithiumverbindungen 145 wie n-Butyllithium unter Bildung von Lithium-phenolat 146, das in unpolaren Solventien weitgehend unlöslich ist, gegen einen dritten orga-

nischen Rest ersetzt werden. Die entstandenen Trialkylborane 147 mit drei verschiedenen Resten am Bor lassen sich in THF mit der DCME-Reaktion und anschließender Überführung in die Bordioxolanverbindungen, wie bei der Synthese der cyclischen tertiären Alkohole 106 beschrieben, durch Oxidation mit alkalischem H_2O_2 zu den entsprechenden total gemischten tertiären Carbinolen 148 derivatisieren.



Durch Untersuchung der Rohprodukte 148 mit Hilfe der GC-MS-Analyse läßt sich zeigen, daß bei dieser Reaktionssequenz

keine unerwünschten Alkylwanderungen auftreten, die das Entstehen weiterer tertiärer Alkohole durch gegenseitigen Austausch der Reste R^1 , R^2 und R^3 zur Folge hätten. Die Einführung von R^3 in n-Pentan als Lösungsmittel gelingt somit ohne Symmetrisierung der Organoborane.

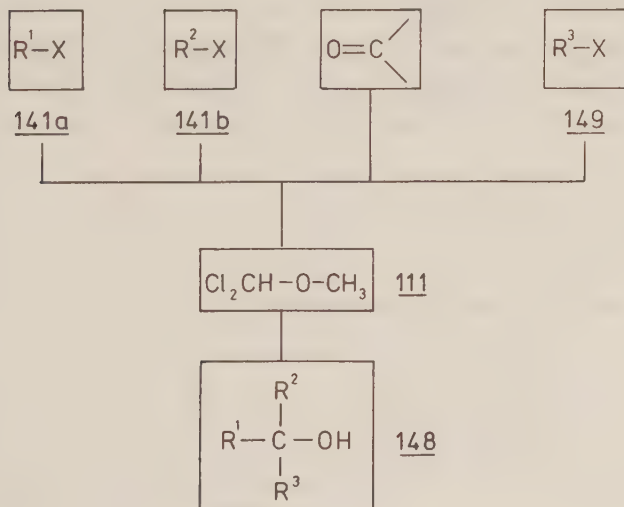
Die Tabelle 9 gibt einen Überblick über die unter Verwendung von n-Butyl-lithium 145 dargestellten tertiären Carbinole 148.

Tab. 9: tert. Carbinole 148 durch Überführung der Dialkylborinate 132 in gemischte Trialkylborane 147 und anschließender DCME-Reaktion

	<u>148a</u>	<u>148b</u>
R^1	CH_3	$n-C_5H_{11}$
R^2	$n-C_5H_{11}$	$n-C_9H_{19}$
R^3	$n-C_4H_9$	$n-C_4H_9$
Struktur	$ \begin{array}{c} OH \\ \\ C_2H_5-C-C_4H_9 \\ \\ (CH_2)_2-C_5H_{11} \end{array} $	$ \begin{array}{c} OH \\ \\ C_6H_{13}-C-C_4H_9 \\ \\ (CH_2)_2-C_9H_{19} \end{array} $
Sdp.[°C/Torr]	82/0.02	125/0.02
Ausb.[%]	28	26

Die Ausbeuten an isoliertem 148 beziehen sich auf eingesetztes Alkylidenboran-triphenylphosphoran 74, d.h. über acht nicht optimierte Reaktionsstufen. Die Reinigung der Verbindungen erfolgt durch fraktionierte Kugelrohrdestillation, die, um eine optimale Trennung zu erreichen, gaschromatographisch verfolgt wurde.

Diese Methode zur Darstellung der total gemischten Trialkylborane 147 bzw. der entsprechenden tertiären Alkohole 148 lässt sich in Analogie zur Synthese von Ketonen auf drei verschiedene Alkylhalogenide und DCME als Grundbausteine zurückführen, da je ein Alkylhalogenid zum Aufbau des Monoalkylborans über das entsprechende Ylid (141a), des Olefins durch Wittig-Reaktion mit einer Carbonylverbindung (141b) sowie der metallorganischen Verbindung (149) verwendet werden kann.



Diese Reaktionssequenz wurde zwar lediglich unter Verwendung von n-Butyl-lithium als Nucleophil durchgeführt, sie dürfte jedoch auch auf andere Li-organische Verbindungen dieses Typs übertragbar sein und ließe sich außerdem durch den Einsatz von Grignard-Verbindungen, die jedoch nicht in n-Pentan als Lösungsmittel mit dem Dialkylborinat 132 umgesetzt werden können, in weiten Grenzen zur Darstellung total gemischter Trialkylborane 147 ausnützen.

Spektroskopische Eigenschaften der Alkohole 148

Die tertiären Alkohole 148, deren IR- und NMR-Spektren im wesentlichen von den Signalen der Alkylketten bestimmt werden und somit die bereits in Kap. 9.1.3. diskutierten Eigenschaften aufweisen, sind anhand ihrer Massenspektren eindeutig identifizierbar, wo der Verlust jeder der drei Alkylgruppen als bevorzugte und charakteristische Fragmentierung auftritt.

9.5. Die Darstellung von E-konfigurierten Olefinen

9.5.1. Synthese von Kohlenwasserstoffen

Die stereoselektive Einführung von E-konfigurierten Doppelbindungen in organische Moleküle unter gleichzeitiger Kettenverlängerung der Ausgangsverbindung stellt für viele Naturstoff- und Pheromonsynthesen ein zentrales Problem dar. Unter dem Aspekt systematischer Strukturabwandlungen bietet sich neben der Acetylensynthese zwar die Olefinierung nach Wittig als das eleganteste Verfahren zum Aufbau derartiger olefinischer Systeme an, jedoch ist die stereoselektive Synthese von trans-Doppelbindungen durch Wittig-Olefinierung nicht oder nur auf Umwegen ^{131, 132)} und mit schlechter Stereoselektivität möglich, wenn hierfür einfache Alkyl- oder Aryl-substituierte, d.h. nicht stabilisierte, Ylide eingesetzt werden sollen, die normalerweise die Z-Olefine liefern ¹³³⁾.

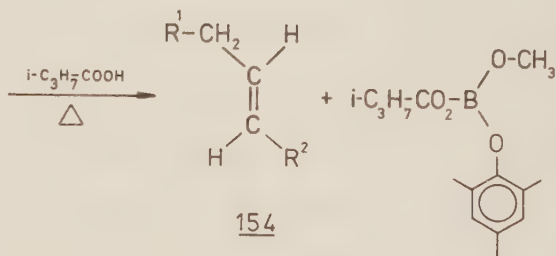
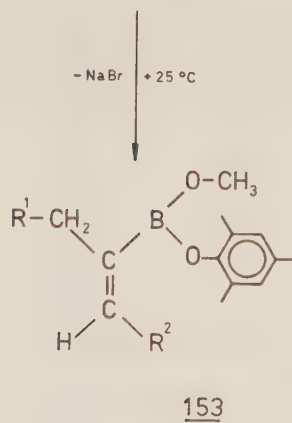
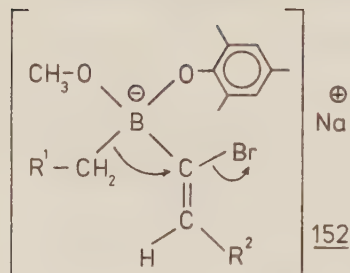
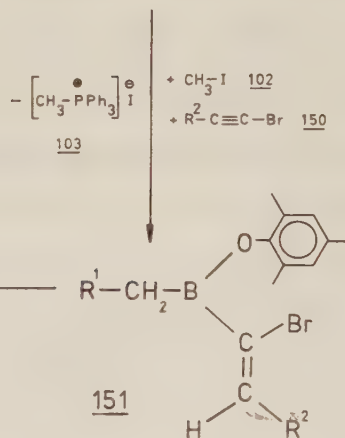
Diese durch den Mechanismus der Wittig-Reaktion ¹³⁴⁾ bedingte Einschränkung läßt sich jedoch durch Überführung der Ylide in die monohydridischen und hochreaktiven Monoalkylborinat-triphenylphosphanaddukte ¹³⁰ umgehen. Als reaktionslenkende atonium-Komplexe vereinigen die Zwischenstufen ¹³⁰ die Vorteile der nichtwandernden Phenoxy-Gruppe mit der Monofunktionalität gegenüber ungesättigten Verbindungen. Verglichen mit ähnlichen Organoborane, welche die Verwendung des Thexylrests ^{135, 136)} oder von anderen sperrigen Alkylgruppen erfordern ¹³⁷⁾, ermöglicht der einfache Zugang aus onium-Yliden eine allgemeinere

synthetische Anwendung zum Aufbau trans-konfigurierter Olefine.

Führt man die Freisetzung der Monoalkylborinate aus den entsprechenden Addukten 130 nicht, wie bei der Synthese von Ketonen beschrieben, mit Olefinen, sondern in Gegenwart von Bromacetylenen 150 durch, so entstehen durch Hydroborierung der Dreifachbindung die entsprechenden α -Bromo-vinylborinate 151, in denen die Alkylgruppe und der Borinat-substituent zueinander trans-ständig angeordnet sind. Analog zur Zweifel-Synthese ¹³⁷⁾ von trans-Olefinen aus Dicyclohexylboran und Bromacetylenen unterliegen diese Zwischenverbindungen in THF keiner spontanen Alkylwanderung. Die anionische Wanderung der Alkylgruppe vom Bor- zum Halogen-kohlenstoff-atom kann jedoch nach Bildung der π -Komplexe 152, die bei -25°C durch Zugabe einer methanolischen Na-methylat-Lösung erfolgt, durch Erwärmen auf Raumtemperatur induziert werden. Von den Autoren ¹³⁷⁾ wird hierbei ein Rückseitenangriff der Alkylgruppe, die im π -Komplex 152 anionisch gelockert ist, auf das Halogen-Kohlenstoffatom unter Inversion am betrachteten C-Atom und gleichzeitiger Bildung von NaBr angenommen. Kettenverlängerung und stereoselektiver Aufbau der Doppelbindung mit trans-ständigen Alkylgruppen erfolgen hierbei in einem Schritt. Da S_{N}^2 -artige Reaktionen an Vinylsystemen nicht möglich sind, kann sich der carb-anionische Rest $\text{R}^1\text{-CH}_2\text{-}$ nur senkrecht zur Doppelbindungsebene durch Wechselwirkung mit dem LUMO an das Olefinsystem annähern. Bei einem synchronen Reaktionsablauf wäre die trans-Stereochemie von 153 nur durch einen "Stützeffekt" zwischen dem aus-

tretenden Bromidion und dem Boratom erklärbar, wodurch die Substituentenumordnung so erfolgt, daß die Dioxyboran-gruppierung anschließend die Stellung des ausgetretenen Halogenidions an der C=C-Bindung einnimmt und das trans-konfigurierte Vinylboran 153 erhalten wird. Des weiteren wäre nach der Übertragung von R^1-CH_2- die Ausbildung einer carbanionischen Zwischenstufe mit der negativen Ladung am zum Bor β -ständigen Kohlenstoffatom denkbar, die unter Eliminierung des Halogenids zum thermodynamisch stabileren trans-Vinylboran 153 abreagiert.

Hervorzuheben ist in diesem Zusammenhang, daß die beobachtete hohe Stereoselektivität der Reaktion nicht auf der Beteiligung einer anti-Ylid-Zwischenstufe beruhen kann, die durch Eliminierung des Halogenid-ions entstünde, da die Erzeugung eines planaren C-Atoms den Verlust der E-Stereoselektivität zur Folge hätte. Die Protonolyse der entstandenen Vinylborinate 153 mit iso-Buttersäure führt schließlich unter Retention der Konfiguration zu den entsprechenden E-konfigurierten Olefinen 154.



Die unter Verwendung von 1-Brom-oct-1-in ($R^2 = n-C_6H_{13}$) 150, das nach einer Methode von Schulte und Goes ¹⁴³⁾ aus Kaliumhypobromid und Hex-1-in dargestellt wurde, synthetisierten E-Olefine 154, auf deren Isomerenreinheit im folgenden noch eingegangen wird, sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tab. 10: E-Olefine 154 aus 77 durch Überführung in 130 und anschließender Reaktion mit 150, Na-Methylat und Protonolyse

<u>154</u>	R^1	R^2	Struktur	Sdp.[°C/Torr]	Ausb.[%]
a	CH ₃	n-C ₆ H ₁₃		73/0.1	46
b	Ph	n-C ₆ H ₁₃		72/0.01	45

Die isolierten Ausbeuten an 154 beziehen sich auf die eingesetzten Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74b und 74c, d.h. über sechs nicht isolierte Reaktionsstufen und sind nicht optimiert. Die Reinigung von (E)-7-Tetradecen 154a erfolgte durch präparative Mitteldruck-Flüssigchromatographie und anschließende Kugelrohrdestillation; die von 1-Phenyl-(E)-2-nonen 154b durch zweimalige fraktionierte Destillation im Kugelrohr.

Spektroskopische Eigenschaften der E-Olefine 154

Das Vorliegen einer trans-konfigurierten Doppelbindung ist in den IR-Spektren von 154 durch die starke und hierfür signifikante $=C^H$ -out-of plane-Schwingung um 960 cm^{-1} zu erkennen.

In den Massenspektren können die Verbindungen 154 anhand ihrer Molekülionen und ihrem für ungesättigte Kohlenwasserstoffe charakteristischen Fragmentierungsmuster, bei dem bevorzugt die Spaltungen an den allylischen Positionen auftreten, eindeutig als solche identifiziert werden.

Bestimmung der Isomerenreinheit von 154b durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

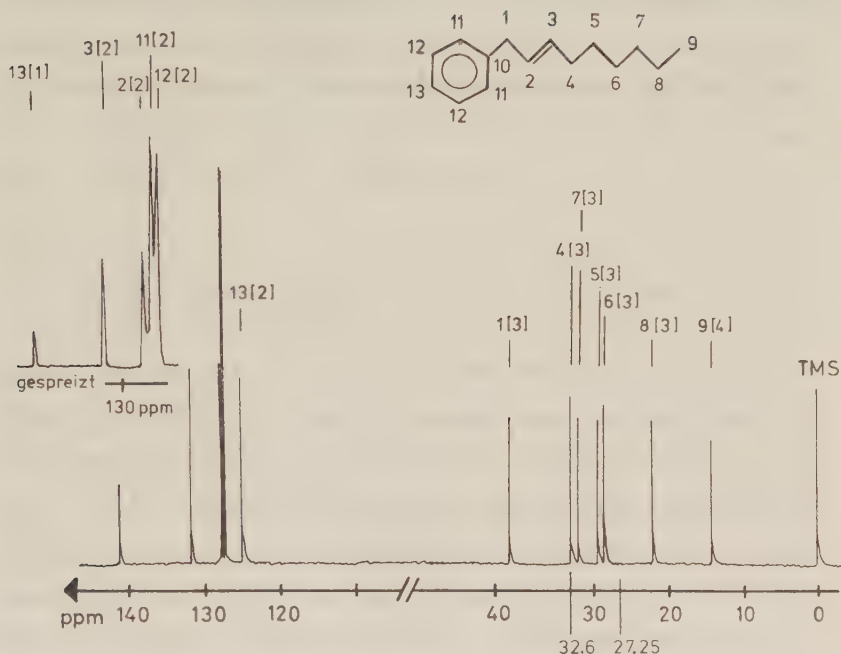
Da die Homogenität der bei ähnlichen Hydroborierungen von Bromacetylenen erhaltenen E-Olefine bereits gaschromatographisch gesichert war ¹³⁶⁾ und an einem folgenden Beispiel nochmals diskutiert wird, soll hier lediglich auf die Bestimmung der Isomerenreinheit von 154b mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eingegangen werden.

Eine Unterscheidung zwischen E- und Z-konfigurierten Doppelbindungen ist aufgrund der chemischen Verschiebung der allylischen ^{13}C -Kerne möglich, deren Resonanzlagen von der Stereochemie der C=C-Bindung abhängig sind.

Die Resonanzlinien des aliphatischen Hexyl-substituenten von 154b können durch Vergleich mit der chemischen Verschiebung

von analogen langkettigen Olefinsystemen, deren Doppelbindung sich in derselben Position wie bei 154b befindet, mit einer Abweichung $< 0,2$ ppm zugeordnet werden. Der beobachtete Wert von $\delta = 32,6$ ppm für die chemische Verschiebung des allylischen ^{13}C -4-Kerns ist dabei identisch mit der für E-konfigurierte und Hexyl-substituierte Olefine angegebenen Resonanzlage. Demgegenüber ist die Signallage des entsprechenden ^{13}C -Kerns in der Z-Verbindung, die $\delta = 27,25$ ppm beträgt, um ca. 5 ppm zu höherem Feld verschoben ¹⁴⁴⁾ und läßt somit eine klare Unterscheidung der beiden Isomeren zu. Da in dieser Lage im abgebildeten Spektrum kein Signal zu erkennen ist, kann die E-Isomerenreinheit von 154b innerhalb der Meßempfindlichkeit der ^{13}C -Spektroskopie mit ≥ 96 % angegeben werden. Die Zuordnung der restlichen Signale erfolgt wieder durch Berechnung nach der Inkrementmethode ¹¹²⁾.

^{13}C -NMR-Spektrum von 154b



Die Stereoselektivität dieser Aufbausequenz für E-Olefine aus instabilen Yliden und Bromacetylenen, die ihrerseits nach der in Kap. 9.2. beschriebenen Methode aus Carbonylverbindungen, CBr_4 und PPh_3 durch Behandeln der entstandenen Dibromolefine 118 mit Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) zugänglich sind ^{145, 146}, ist damit etwa genauso groß wie die der cis-Olefinierung nach Wittig. Im vorliegenden Fall hat die Überführung der instabilen onium-Ylide in die at-Verbindungen 130 und 152 gemäß dem inversen Verhalten von onium- und at-Chemie eine Umpolung der Stereochemie zur Folge und stellt deshalb

eine sinnvolle Ergänzung zur Z-Carbonylolefinierung dar, weil hierbei dieselben Synthone wie bei der Wittig-Reaktion, nämlich eine Ylid- und eine Carbonylkomponente, verwendet werden können.

9.5.2. Die Darstellung von (E)-9-Dodecenylacetat

Da die hohe biologische Spezifität von Sexualpheromonen, die zur chemischen Informationsübermittlung bei der Fortpflanzung von Lepidopteren dienen, gleichzeitig einen Isolationsmechanismus für die einzelnen Arten darstellt und meist nur durch bestimmte Gemische von genau festgelegter geometrischer Struktur gewährleistet wird, muß bei der Synthese derartiger Verbindungen besonderes Augenmerk auf die Regio- und Stereoselektivität gerichtet werden. Wie im folgenden am Beispiel eines monoolefinischen Lepidopterenpheromons gezeigt wird, kann die hohe E-Stereoselektivität dieser Methode zur Darstellung biologisch aktiver Moleküle ausgenutzt werden.

Verwendet man bei der Umsetzung des aus Ethylidentriphenylphosphoran 72 über 74 und 77 zugänglichen Monoethylborinataddukts 130 anstelle des Bromacetylens 150 eine 1, ω -bisfunktionelle Verbindung wie den ω -Bromdecin-tetrahydropyranylether 155, auf dessen Darstellung noch eingegangen wird, so entsteht nach der beschriebenen Sequenz über die α -Bromo-vinylborinat-Zwischenstufe 156 das Vinylborinat 157 mit der Tetrahydropyranloxy-Schutzgruppe in der terminalen Position der Alkylkette.

Die anschließende Protonolyse von 157, die in diesem Fall durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetylchlorid in Eisessig als Lösungsmittel erfolgt, liefert unter gleichzeitiger Verseifung und Veresterung der THP-Schutzgruppe über acht nicht isolierte Reaktionsstufen das (E)-9-Dodecenylacetat 158.

Das geschützte Bromalkin 155 ist ausgehend von 1, ω -Octandiol 159 synthetisierbar. Hierzu wird eine Mischung von 159 und wäßriger HBr durch kontinuierliche Extraktion mit Ligroin zunächst in das Monobromoctan-1-ol 160 und anschließend mit 3,4-Dihydro-2H-pyran in den ω -Bromoctan-tetrahydropyranyloxy-ether 161 überführt, der auf dieser Stufe destillativ gereinigt wird ^{147, 148}). Auf diesen läßt sich in DMSO als Lösungsmittel mit dem Lithium-acetylid-ethylen-diamin-Komplex 162 eine terminale Acetylengruppe unter Bildung von 163 übertragen ¹⁴⁹). Die Umsetzung des 1, ω -funktionellen Decinyl-THP-ethers 163 mit Butyl-Lithium und nachfolgender Bromierung des Carbanions ¹⁵⁰) führt zum leicht zersetzlichen 1-Brom-10-(2-Tetrahydropyranyloxy)-dec-1-in 155, das durch zweimalige fraktionierte Kugelrohrdestillation im Hg-Diffusionsvakuum unter Lichtausschluß gereinigt werden muß und anschließend zur Hydroborierung verwendbar ist.

Die angegebene isolierte Ausbeute von 158 bezieht sich auf eingesetztes 74 und befindet sich damit in der Größenordnung vergleichbarer E-Pheromonsynthesen, wie dem Phosphonatweg ¹⁵¹⁾, dem eine ähnliche Anzahl von Reaktionsstufen zugrunde liegt. Nach der Protonolyse erfolgt die Isolation von 158 aus dem Rohprodukt durch präparative Mitteldruck-Flüssigchromatographie und anschließende Kugelrohrdestillation.

(E)-9-Dodecenylacetat erweist sich bei neun Lepidopterenarten im Freilandtest als lockaktiv und konnte bei neun weiteren Arten als Komponente im Pheromonkomplex nachgewiesen werden ⁹⁹⁾.

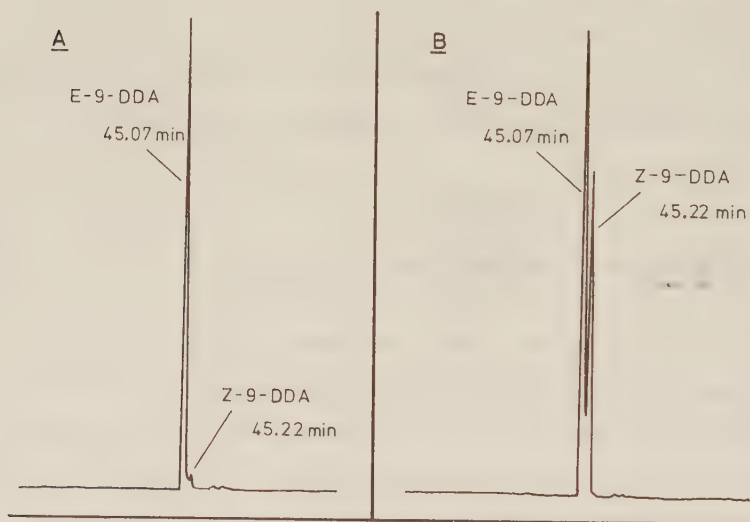
Bestimmung der Isomerenreinheit von 158

Die quantitative Bestimmung des Isomerenanteils von (E)-9-Dodecenylacetat und damit die Überprüfung der Stereoselektivität des eingeschlagenen Synthesewegs wurde gaschromatographisch mittels Vergleich der Retentionszeiten vorgenommen, die durch Coinjektion der synthetisierten Verbindung mit dem reinen Z-Isomeren auf einer 50 m langen SE 54-Kapillarsäure zugeordnet werden können.

Wie die folgenden Gaschromatogramme zeigen, beträgt die Retentionszeit des dargestellten (E)-9-Dodecenylacetats unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen 45.07 min, (Chromatogramm A), während bei Zumischung des Z-Isomeren ein zweiter intensiver Peak mit einer Retentionszeit von 45.22 min. erhalten wird (Chromatogramm B). Der Z-Isomerenanteil der syn-

tetisierten Verbindung 158 beläuft sich, wie aus Chromatogramm A hervorgeht, auf 2 % und liegt somit unterhalb der Nachweisgrenze der für 154b verwendeten ^{13}C -spektroskopischen Methode,

Kapillar-GC von (E)-9-Dodecenylacetat 158



Spektroskopische Daten von 158

Im IR-Spektrum sind neben den Absorptionsschwingungen der funktionellen Gruppe bei 1740 cm^{-1} (C=O), 1235 cm^{-1} (C-O) und 1040 cm^{-1} (C-O) die der Alkylkette mit der für E-konfigurierte Doppelbindungen charakteristischen Schwingung bei 965 cm^{-1} zu erkennen.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die olefinischen Protonen als zentriertes Multiplett bei $\delta = 5,45$ ppm, die der Acetatgruppe benachbarten Methylenprotonen als Triplet bei $\delta = 4,1$ ppm, während die allylischen Methylenprotonen zu einem breiten Signal um $\delta = 2,0$ ppm führen, das vom Singulett der Methylgruppe im Acetatrest bei $\delta = 2.05$ ppm überlagert wird. Es folgt die Absorption der stärker abgeschirmten aliphatischen Methylenprotonen und schließlich das Signal der endständigen Methylgruppe bei $\delta = 0,9$ ppm

Das Massenspektrum von 158 zeigt das Molekülion bei $m/e = 226$ und den für langkettige Acetate bezeichnenden Verlust von Essigsäure durch eine Mc-Lafferty-Umlagerung zum Dodecadien ($m/e = 166$), das mit dem für ungesättigte Kohlenwasserstoffe typischen Fragmentierungsmuster weiter zerfällt.

Die Darstellung von (E)-9-Dodecenylacetat als repräsentativem Beispiel legt nahe, daß über diesen Syntheseweg weitere E-konfigurierte monoolefinische Pheromone zugänglich sein dürften, deren Struktur durch Veränderung der Kettenlänge des Ylids 72, die den Endalkylteil des Pheromons bestimmt, und des ω -Bromalkyl-tetrahydropyranylethers 160 in einem weiten Bereich variiert werden kann.

10. Experimenteller Teil

10.1. Allgemeines

Da alle Arbeiten mit Alkylidentriphenylphosphoranen, Diboran bzw. BH_3 -THF und Organoboranen sowie mit lithiumorganischen Verbindungen den sorgfältigen Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit erfordern, wurden diese unter einer Schutzgasatmosphäre von getrocknetem, nachgereinigtem Stickstoff in bei 130°C ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den allgemein üblichen Verfahren absolutiert, im Stickstoffstrom destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Zur Aufnahme der Spektren bzw. der analytischen Untersuchungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

IR-Spektren:	Beckman Acculab A 3, die Angabe der Wellenzahlen erfolgt in cm^{-1} .
^1H -NMR-Spektren:	Jeol A 60 der Fa. Jeol, Tokyo sowie Jeol PS 100 der Fa. Jeol, Tokyo WM 400 d. Fa. Bruker (Univ. Würzburg), innerer Standard TMS (δ -Skala)

- ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol PS 100 der Fa. Jeol, Tokyo
 H_3PO_4 als externer, bzw. TMS als
interner Standard (δ -Skala)
- ^{11}B -NMR-Spektren: 200 MHz der Fa. Bruker (Univ.
München), BF_3 -Etherat als Standard
(δ -Skala)
- Massenspektren: Varian MAT, Modell CH-4 B (EFO-4B-
Quelle) 70 eV, Direkteinlaß und
Varian Mat 311 A (EI/FD-Quelle)
- GC-MS-Kombination: Modell Finnigan 3200 E mit
Finnigan Data System 600,
30 m SE-30 Glaskapillarsäule
- Gaschromatogramme: Packard 427, Säule OV 17 Diato-
port S (1,8 m, 8 mm i.D.)
Perkin Elmer Sigma 1 mit PE Sigma 1
Analyzer 50 m SE-54 Glaskapillar-
säule in beiden Fällen FID-Detektor,
 N_2 als Trägergas
- Elementaranalysen: Verbrennungsautomat Heraeus,
C-H-N-Mikromonar

10.2. Darstellung der Phosphoniumsalze

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Darstellung der Phosphoniumsalze werden 500 mmol Triphenylphosphan und 550 mmol des entsprechenden Alkylhalogenids in ca. 500 ml Benzol oder Toluol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man das Reaktionsgemisch mit Ether, um das Salz vollständig auszufällen. Zur Entfernung von Triphenylphosphan wird es 30 min. mit Benzol ausgekocht, aus Methylenchlorid/Ether umgefällt und mehrere Stunden bei 80°C im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet.

10.2.1. Ethyltriphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 10.2. aus 131.00 g (500 mmol) Triphenylphosphan und 59.95 g (550 mmol) Ethylbromid in 500 ml Benzol.

Ausbeute: 166.95 g (90 %), Schmp. 204°C (Lit. ¹⁵²) 205°C)

10.2.2. Hexyltriphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 10.2. aus 131.00 g (500 mmol) Triphenylphosphan und 90.75 g (550 mmol) Hexylbromid in 500 ml Benzol.

Ausbeute: 175.07 g (82 %), Schmp. 195-197°C (Lit. ¹⁵³) 198-200°C)

10.2.3. Benzyltriphenylphosphoniumchlorid

Nach Vorschrift 10.2. aus 52.40 g (200 mmol) Triphenylphosphan und 25,30 g (200 mmol) Benzylchlorid in 200 ml Benzol.

Ausbeute: 62.93 g (81 %), Schmp. 320-323°C (Lit. ¹⁵⁴) 325-328°C)

10.2.4. Isopropyltriphenylphosphoniumbromid

Nach Vorschrift 10.2. aus 104.80 g (400 mmol) Triphenylphosphan und 54.12 g (440 mmol) Isopropylbromid in 400 ml Toluol.

Ausbeute: 89.32 g (58 %), Schmp. 237°C (Lit. ¹⁵⁵) 238-239°C)

10.2.5. Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid 75c

α -Brom- γ -butyrolacton ¹⁵⁶⁾

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter gibt man zu einer Mischung aus 185.00 g (2.15 mol) γ -Butyrolacton 75a und 3.75 ml Phosphortribromid bei 100°C binnen 3h 325.00 g (2.03 mol) Brom. Nach beendetem Zutropfen erhitzt man noch weitere 3h auf 130°C und destilliert das entstandene hellbraune Reaktionsgemisch zweimal im Vakuum, wobei die zweite Destillation über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne erfolgt.

Ausbeute: 220.00 g (65.7 %), Sdp. 129-132°C/16 Torr
(Lit. ³²⁾ 130/18 Torr)

α -Triphenyl- γ -butyrolactonl-phosphoniumbromid ³²⁾ 75b

262.00 g (1 mol) Triphenylphosphan werden in 500 ml trockenem Benzol gelöst und hierzu 165.00 g (1 mol) frisch destilliertes α -Brom- γ -butyrolacton gegeben. Man rührt die Lösung 30 min. bei Raumtemperatur und entfernt zur Erzeugung von Impfkristallen ca. 2 ml Reaktionslösung, versetzt mit wenig Hexan und erhitzt. Beim Anreiben bilden sich gelbe Kristalle, mit denen die Reaktionslösung unter Trübung angeimpft wird. Es werden weitere 30 min. bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung über 12h auf maximal 50°C erwärmt. Dabei fällt das Phosphoniumsalz als hellgelber Kristallbrei aus, der abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und in ca. 200 ml heißem Methanol gelöst wird. Beim Abkühlen setzt die Kristallisation von α -Triphenyl- γ -butyrolactonl-phosphoniumbromid 75b ein, das als nahezu farblose Substanz durch Zusatz von Ether ausgefällt, abgesaugt und über P_2O_5 im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 324.50 g (76 %), Schmp. 180-182°C (Lit. ³²⁾ 184°C)

Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid ³²⁾ 75c

106.50 g (250 mmol) α -Triphenyl- γ -butyrolactonl-phosphonium-

bromid 75b werden in einem 250 ml Rundkolben solange auf 190-215°C erhitzt, bis kein Kohlendioxid mehr entweicht. Nach dem Abkühlen hinterbleibt eine glasartige braunrote Masse, die zerkleinert und in heißem Methanol aufgenommen wird. Das beim Abkühlen gebildete Phosphoniumsalz fällt man mit trockenem Ether aus, filtriert und trocknet im Hochvakuum über P_2O_5 .

Ausbeute: 74.60 g (78 %), Schmp. 180-182°C (Lit. ³²⁾ 182°C)

10.3. Darstellung von BH_3 -THF ⁷⁵⁾

Die in Kap. 7. abgebildete und beschriebene Glasapparatur wird vor dem Aufbau über Nacht bei 130°C ausgeheizt und noch warm unter einem Stickstoffstrom zusammengebaut, wobei vorher die erste Kühlfalle mit 1 g $NaBH_4$ und genügend Diglyme gefüllt wurde, um während der Reaktion Spuren von BF_3 oder anderer flüchtiger Säuren vom Einleitungsgefäß fernzuhalten. Nach dem Abflammen der Apparatur mit einem Bunsenbrenner werden der Trockeneis/Aceton-Kühler sowie die zweite Falle auf -78°C gebracht und der Reaktionskolben unter Stickstoff mit 74.10 g (1.90 mol) sorgfältig getrocknetem $NaBH_4$ und ca. 500 ml Diglyme beschickt. Anschließend bringt man in das Auffanggefäß ca. 1 l absolutes THF und in den Tropftrichter 315 ml (2.50 mol) frisch destilliertes BF_3 -Etherat mit Hilfe einer großvolumigen Injektionsspritze ein. Man spült noch 10 min. mit Stickstoff, kühlt das Auffanggefäß mit einem Eisbad und beginnt unter mechani-

schem Rühren mit der Erzeugung von Diboran durch tropfenweise Zugabe des BF_3 -Etherats zur vorgelegten Suspension aus NaBH_4 in Diglyme über einen Zeitraum von zwei bis drei Stunden. Bis zum Ende der Reaktion wird ein leichter Stickstoffstrom aufrechterhalten, um eine kritische Ansammlung von Diboran in der Apparatur zu vermeiden und das Diboran in die THF-Lösung zu überführen. Die Entwicklung von Diboran setzt ein, wenn ca. die Hälfte der vorgesehenen Menge an BF_3 -Etherat zugegeben ist. Nach beendeter BF_3 -Zugabe wird das Reaktionsgefäß eine Stunde auf 60°C mit einem Wasserbad erwärmt, um das restliche Diboran aus der Diglyme-Lösung zu vertreiben. Man läßt abkühlen und hält noch ca. 0,5 h den Stickstoffstrom aufrecht. Das Auffanggefäß mit der BH_3 -THF-Lösung wird vom Generator getrennt, mit einem Hg-Überdruckventil versehen und in der Tiefkühltruhe aufbewahrt. Die Zerlegung der Apparatur erfolgt von der Seite des Einleitungssystems durch sofortiges Behandeln der einzelnen Teile mit Aceton, die Vernichtung des verbleibenden Reaktionsgemisches durch vorsichtige Zugabe von Aceton/Methanol.

Die Ausbeute an Diboran beträgt ca. 90 %, und die entstandene BH_3 -THF-Lösung ist etwa 2 molar bezüglich BH_3 , je nachdem, wieviel THF durch den Stickstoffstrom aus dem Auffanggefäß verblasen wurde.

Bestimmung der Molarität von BH_3 -THF

In einem mit Gummiseptum und Stickstoffansatz versehenen 100 ml

Dreihalskolben, der über Rückflußkühler und Kühlfalle mit einer analytischen Gasbürette verbunden ist, wird unter Rühren zu einer 1:1 Mischung von Glycerin und Wasser eine genau abgemessene Menge BH_3 -THF mit einer Injektionsspritze gegeben. Die Menge des hierbei entwickelten Wasserstoffs wird über Wasser als Sperrflüssigkeit gasvolumetrisch bestimmt und hiermit nach der in Kap. 7. angegebenen Formel die Berechnung der Molaritäten von BH_3 als Addukt an THF durchgeführt. Die Lösungen waren 1.89, 2.26 und 2.20 molar an BH_3 .

10.4. Darstellung der Alkylidentriphenylphosphoran-borane

10.4.1. Ethylidentriphenylphosphoran-boran 74a

45.00 g (121.3 mmol) getrocknetes Ethyltriphenylphosphoniumbromid werden in 400 ml absolutem Ether suspendiert und hierzu unter Rühren bei 0°C binnen 0.5 h 88 ml einer 15 %-igen Lösung von Butyllithium in n-Hexan (132 mmol) über einen Tropftrichter zugegeben. Nach beendetem Zutropfen wird auf Raumtemperatur kommen lassen und ca. 2h bei dieser Temperatur weitergerührt, bis das Phosphoniumsalz quantitativ in Lösung gegangen ist. Die etherische Ylidlösung wird innerhalb 1h mit 64 ml 1.89 molarer BH_3 -THF-Lösung versetzt, wobei sofort ein gelber Niederschlag auszufallen beginnt. Nach beendetem Zutropfen hat sich die Ylidlösung vollkommen entfärbt. Das Ylid- BH_3 -Addukt wird unter Stickstoff abgesaugt, mehrmals mit absolutem Ether nach-

gewaschen und im Hochvakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit.

Zur Reinigung wird in möglichst wenig warmem Aceton aufgenommen und bis zur Opaleszenz mit Wasser versetzt, woraufhin sich die Verbindung beim Abkühlen als farbloser feinkristalliner Feststoff abscheidet, oder es wird aus CH_2Cl_2 /Petrolether umgefällt.

Ausbeute: 34.31 g (93 %), Schmp. 172°C (Lit. ²⁶⁾ $171\text{--}172^\circ\text{C}$)

IR (KBr): 3050 (=CH), 2950 (C-H), 2910 (C-H), 2850 (C-H),
2240 (B-H), 2200 (B-H), 1430, 1100, 995 (P-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (dd, $J = 7$ Hz; $^3J_{\text{PH}} = 21$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.34 (mc, 1H, C-H), 7.58 (mc, 15 arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.80$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.06$ Hz, CH_3), 12.31 (m, CH), 121.67, 124.92, 128.68, 132.66, 132.75, 133.78, 134.11 (6 arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Ph-Cl): $\delta = +34.15$

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -27.0$ (q, $J_{\text{BH}} = 88$ Hz).

MS (70 eV): $m/e = 304$ (1 %, M^+), 303 (4 %, M^+-H), 302 (10 %, M^+-2H), 301 (37 %, M^+-3H), 290 (11 %, M^+-BH_3), 262 (100 %, PPh_3^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{BP}$ (304.2) Ber. C 78.94 H 7.29
Gef. C 78.70 H 7.38

akt. Wasserstoffbest.: 3.02 H

10.4.2. Hexylidentriphenylphosphoran-boran 74b

Nach Vorschrift 10.4.1. aus 48.00 g (112.4 mmol) Hexyltriphenylphosphoniumbromid in 450 ml Ether mit 78 ml 15 %-iger Lösung von Butyllithium in Hexan (117 mmol) und 59.25 ml 1.89 molarer BH_3 -THF-Lösung unter Eis/Kochsalz-Kühlung. Nachdem ca. die Hälfte an BH_3 -THF zugegeben ist, beginnt das Addukt aus der Ylidlösung als gelber Feststoff auszufallen. Es wird auf Raumtemperatur kommen lassen und noch 1h weitergerührt.

Ausbeute: 36.01 g (89 %), Schmp. 140°C (Lit. ²⁶⁾ $139-140^\circ\text{C}$)

IR (KBr): 3050 (=CH), 2910 (C-H), 2850 (C-H), 2240 (B-H), 2205 (B-H), 1430, 1100, 995 (P-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.86 (mc, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.3-1.0 (m, 9H, $-\text{CH}_2$, -CH), 7.63 (mc, 15 arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Ph-Cl): δ = +33.28

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): δ = -28.1 (q, J_{BH} = 88 Hz).

MS (70 eV): m/e = 360 (3 %, M^+), 359 (6 %, M^+-H), 358 (10 %, M^+-2H), 357 (23 %, M^+-3H), 346 (13 %, M^+-BH_3), 262 (100 %, PPh_3^+).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BP}$ (360.3) Ber. C 80.01 H 8.39
Gef. C 79.78 H 8.23

akt. Wasserstoffbest.: 2.96 H

10.4.3. Benzylidentriphenylphosphoran-boran 74c

In einen evakuierten 1 l Rundkolben, der vorher mit Stickstoff gespült wurde, kondensiert man ca. 500 ml trockenes Ammoniak. Durch Zugabe von 2,78 g (121 mmol) Natrium entsteht die charakteristische tiefblaue Lösung, die nach Zusatz von katalytischen Mengen Eisen(III)-nitrat unter Natriumamidbildung in grau übergeht ³²). Zu dieser Suspension gibt man in kleinen Portionen 42,73 g (110 mmol) trockenes Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und läßt unter Rühren das Ammoniak über Nacht durch ein Hg-Überdruckventil abdampfen. Den trockenen Rückstand nimmt man in ca. 500 ml absolutem Benzol auf und erhitzt 2-3h unter Rückfluß zum Sieden. Durch Filtration über eine G3-Fritte wird die klare salzfreie Lösung des Benzylidentriphenylphosphorans vom entstandenen NaBr abgetrennt, das gut mit Benzol nachgewaschen werden muß.

Zu dieser benzolischen Ylidlösung werden bei Raumtemperatur binnen 0.5h 48 ml 2.26 molares BH_3 -THF bis zur bleibenden Entfärbung getropft, und der ausgefallene nahezu farblose Niederschlag unter Stickstoff abgesaugt. Man wäscht mehrmals mit absolutem Benzol nach und entfernt die Lösungsmittelreste im Hochvakuum. Nach dem Umfällen aus CH_2Cl_2 /Petrolether erhält man das Addukt 74c als farblose, feinkristalline Substanz.

Ausbeute: 37.04 g (92 %), Schmp. 143-145°C (Lit.²⁶⁾ 144-147°C)

IR (KBr): 3040 (=C-H), 2260 (B-H), 2200 (B-H), 1580
(=C-H), 1425, 1095, 990 (P-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.75$ (m, 1H, C-H), 7.07 (s, 5 arom. H),
7.55 (mc, 15 arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Ph-Cl): $\delta = +27.78$

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -25.6$ (q, $J_{\text{BH}} = 88$ Hz).

MS (70 eV): m/e = 366 (6.5 %, M^+), 365 (7.3 %, M^+-H),
364 (4 %, M^+-2H), 363 (9 %, M^+-3H), 352
(8.5 %, M^+-BH_3), 262 (100 %, PPh_3^+).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BP}$ (366.3) Ber. C 81.99 H 6.61
Gef. C 81.78 H 6.44

akt. Wasserstoffbest.: 2.98 H

10.4.5. Isopropylidentriphenylphosphoran-boran 74d

Nach Vorschrift 10.4.1. aus 46.5 g (120.8 mmol) Isopropyltri-
phenylphosphoniumbromid in ca. 500 ml Ether mit 83.3 ml 15 %-
iger Lösung von Butyllithium in n-Hexan und 52.7 ml 2.26 mola-
rer BH_3 -THF-Lösung bei 0°C . Beim Zutropfen fällt sofort ein
ziegelroter Feststoff aus, der unter Stickstoff abgesaugt und
mit Ether nachgewaschen wird. Nach dem Umfällen aus CH_2Cl_2 /Pen-
tan ist die Substanz farblos.

Ausbeute: 35.76 g (93 %), Schmp. 113°C

IR (KBr): 3040 ($=\text{C-H}$), 2940 (CH_3), 2910 (CH_3), 2850
(CH_3), 2240 (B-H), 2200 (B-H), 1430, 1100,
1000 (P-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$ ($d = J_{\text{PH}} = 20 \text{ Hz}$, 6H , CH_3), 7.56
(mc, 15 arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (Ph-Cl): $\delta = +38.82$

MS (70 eV): $m/e = 318$ (3% , $\text{M}^+ - 3\text{H}$), 303 (2% , $\text{M}^+ - \text{BH}_3$),
 262 (100% , PPh_3^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BP}$ (318.2) Ber. C 79.27 H 7.60

Gef. C 78.89 H 7.68

akt. Wasserstoffbest.: 2.91 H

10.4.6. Cyclopropylidentriphenylphosphoran-boran 74e

Unter Rühren und Stickstoffschutz werden zu 7.85 g (42.89 mmol) Natrium-silazid in 130 ml absolutem THF bei Raumtemperatur 16.30 g (42.56 mmol) frisch getrocknetes Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid gegeben, wobei das Reaktionsgemisch sofort eine tieforange Farbe annimmt. Es wird 1 h bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend über eine G3-Fritte vom ausgefallenen NaBr abgesaugt. Die salzfreie Ylidlösung wird unter N_2 bis zur erkennbaren Trübung eingeengt. Wenn nach einiger Zeit die Kristallisation des Ylids einsetzt, kühlt man auf -20°C ab und läßt über Nacht bei dieser Temperatur stehen. Das Cyclopropylidentriphenylphosphoran scheidet sich hierbei in orangefarbenen nadelförmigen Kristallen ab. Die Suspension wird bei -30°C mit wenig absolutem Ether versetzt und bei dieser Temperatur unter Stickstoffschutz abgesaugt, mit einigen ml Ether

nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit. Ausbeute 8.48 g (66 %).

Das Ylid wird in ca. 150 ml absolutem Benzol aufgenommen, die entstandene tiefrote Lösung auf ca. 8°C abgekühlt und hierzu binnen 20 min. 12.7 ml einer 2.2 molaren BH_3 -THF-Lösung getropft. Nachdem ca. 5 ml BH_3 -THF zugesetzt sind, beginnt das Addukt als feinkristalliner Feststoff auszufallen. Am Ende des Zutropfens ist die Lösung vollkommen entfärbt. Man saugt den nahezu farblosen Feststoff unter N_2 ab, wäscht mit ca. 50 ml absolutem Benzol nach und trocknet im Hochvakuum bei Raumtemperatur. Das Addukt kann aus absolutem Aceton umkristallisiert werden.

Ausbeute: 7.27 g (82 %), Schmp. 225-228°C

IR (KBr): 3060 (C-H-3-Ring), 3050 (C=C-H), 2995 (C-H-3-Ring), 2320 (B-H), 2260, 2250 (B-H), 2205 (B-H), 1430, 1103, 995 (P-C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.66 (d, $J_{\text{PH trans}}$ = 21 Hz, 2H), 1.36 (d, $J_{\text{PH cis}}$ = 15 Hz, 2H), 7.6 (mc, 15 arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = +37.43

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): δ = -23.3 (q, J_{BH} = 81 Hz)

MS (FD): m/e = 316 (71 %, M^+), 315 (100 %, $\text{M}^+ - \text{H}$), 314 (32 %, $\text{M}^+ - 2\text{H}$ bzw. ^{10}B -Isotop.).

$C_{21}H_{22}BP$ (316.2) Ber. C 79.77 H 7.01

 Gef. C 79.41 H 6.93

akt. Wasserstoffbest.: 2.89 H

10.5. Thermische Umlagerung zu den Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukten 77

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die thermische Umlagerung der Alkylidentriphenylphosphoran borane 74 zu den Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukten 77 erfolgt unter den Bedingungen, die sich für die Umlagerungszeit und die Reaktionstemperatur gemäß den ^{31}P -NMR-spektroskopischen Messungen ergeben.

Hierzu werden in einem Schlenkrohr mit aufgesetztem Rückflußkühler unter Stickstoffschutz ca. 20 mmol trockenes Alkylidentriphenylphosphoran-boran 74 in etwa 50 ml absolutem Chlorbenzol suspendiert und mit Hilfe eines entsprechend vorgeheizten Ölbad auf die jeweilige Umlagerungstemperatur erhitzt, wobei das Alkylidentriphenylphosphoran-boran allmählich vollständig in Lösung geht. Nach den angegebenen Reaktionszeiten wird sofort mit Eiswasser gekühlt und anschließend das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Hochvakuum vollständig entfernt. Die Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 77 bleiben als kristalline, wachsartige oder ölig zähe Substanzen zurück, die ohne weitere Reinigung für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet werden.

Die aktive Wasserstoffbestimmung erfolgt wie bei 74 durch Zugabe eines 1:1 Gemisches aus 10 ml Methanol und THF sowie geringen Mengen konzentrierter HCl.

10.5.1. Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a

Nach Vorschrift 10.5. durch Erhitzen auf 131°C für 30 min.

IR (KBr): 2310, 2250 (B-H).

^{31}P -NMR (Ph-Cl): $\delta = +15.64$ (breit)

^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = -24.7$ (dt, breit, $J_{\text{BH}} = 95 \text{ Hz}$, $J_{\text{BP}} = 30 \text{ Hz}$).

akt. Wasserstoffbest.: 1.98 H

10.5.2. Monohexylboran-triphenylphosphanaddukt 77b

Nach Vorschrift 10.5. durch Erhitzen auf 131°C für 25 min.

IR (KBr): 2310, 2250 (B-H).

^{31}P -NMR (Ph-Cl): $\delta = +17.53$ (breit).

^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = -25.8$ (dt, breit, $J_{\text{BH}} = 90 \text{ Hz}$, $J_{\text{BP}} = 30 \text{ Hz}$).

akt. Wasserstoffbest.: 1.92 H

10.5.3. Monobenzylboran-triphenylphosphanaddukt 77c

Nach Vorschrift 10.5. durch Erhitzen auf 100°C für 20 min.

IR (KBr): 2310, 2250 (B-H).

^{31}P -NMR (Ph-Cl): $\delta = +16.20$ (breit)

^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = -24.5$ (dt, breit, $J_{\text{BP}} = 30$ Hz).

akt. Wasserstoffbest.: 2.0 H

10.5.4. Monoisopropylboran-triphenylphosphanaddukt 77d

Nach Vorschrift 10.5. durch Erhitzen auf 100°C für 12 min.

IR (KBr): 2305, 2250 (scharf, B-H).

^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +15.0$ (breit).

akt. Wasserstoffbest.: 1.93 H

10.6. Darstellung cyclischer tertiärer Alkohole 106 durch
Hydroborierung von Bisolefinen mit Monoalkylboran-
triphenylphosphanaddukten 77

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Hydroborierung

20 mmol Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukt 77 werden in ca. 60 ml absolutem THF gelöst und nacheinander mit 20 mmol des Bisolefins sowie 20 mmol Methyl- bzw. Benzyljodid versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt das Phosphoniumsalz auszufallen. Die

entstandene Suspension wird zur quantitativen Bildung des Phosphoniumsalzes 24-80 h bei Raumtemperatur weitergerührt, der ausgefallene Feststoff anschließend durch Filtration über eine G3-Fritte unter Schutzgas entfernt und mit wenig THF oder Ether nachgewaschen. Die so erhaltene Lösung des Trialkylborans in THF wird baldmöglichst zur DCME-Reaktion weiter verwendet.

b) DCME-Reaktion ⁷⁵⁾

Die Lösung von 20 mmol des Trialkylborans in THF wird auf 0°C abgekühlt und mit 44 mmol (120 % Überschuß) unter Stickstoff destilliertem α, α -Dichlormethyl-methylether versetzt. Man hat vorher durch tropfenweise Zugabe von 40 mmol (100 % Überschuß) Triethylcarbinol zu einer äquivalenten Menge an Butyllithium in n-Hexan bei 0°C die Base Li-OC(Et)_3 dargestellt, die unter Stickstoffschutz in einen Tropftrichter überführt und bei 0°C binnen 20-30 min. unter Rühren zur Organoboranlösung gegeben wird. Nach beendetem Zutropfen läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, wobei nach etwa 30 min. ein flockiger Niederschlag von LiCl auszufallen beginnt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt, anschließend bei dieser Temperatur mit 40 mmol (100 % Überschuß) Ethylenglykol versetzt und die flüchtigen Bestandteile unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum entfernt.

c) Oxidation der 2-(Trialkylcarbiny)-1.3.2-dioxaborole

Das nach der DCME-Reaktion erhaltene viskose Rohprodukt wird in 40 ml 95 %-igem Ethanol und 20 ml THF gelöst und anschlies-

send mit 120 mmol (500 % Überschuß) gepulvertem NaOH versetzt. Sobald das meiste NaOH in Lösung gegangen ist, werden hierzu über einen Zeitraum von 1-2 h vorsichtig 10 ml 30 %-iges H_2O_2 so zugetropft, daß die Reaktionstemperatur $50^\circ C$ nicht übersteigt. Anschließend erhitzt man für 2-3 h auf $55-60^\circ C$, um die Oxidation zu vervollständigen.

Nach dem Abkühlen versetzt man mit Ether und wenig Wasser bis zwei Phasen erkennbar sind, die voneinander getrennt werden. Die wäßrige Phase wird 3 mal mit je 20 ml Ether, die organische einmal mit wenig Wasser gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Man filtriert, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum, trennt durch fraktionierte Destillation am rotierenden Kugelrohr vom Triethylcarbinol sowie anderen niedrig siedenden Verunreinigungen bei einer Luftbadtemperatur von max. $80^\circ C$ ab und fraktioniert nach dem Abkühlen im Hochvakuum weiter.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die entsprechenden zur Umlagerung eingesetzten Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74.

Gaschromatographische Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung der Isomerenanteile erfolgte entweder durch Ausschneiden und Abwiegen der Peakflächen oder durch Berechnung der Signalflächen über Höhe und Halbwertsbreite (157).

Die angegebenen Retentionszeiten sind Bruttoretentionszeiten, deren Vergleich nur dann relevant ist, wenn die einzelnen Proben unter konstanten apparativen Bedingungen innerhalb eines kurzen Zeitraumes vermessen werden. Bei größeren zeitlichen Abständen ist dieser Vergleich wegen der Alterung der Säulenmaterialien nicht mehr ohne weiteres möglich. Wenn nicht anders angegeben, betragen die Durchflußraten des N_2 -Trärgases für die OV-17-Säule 23 ml/min.; für die SE-54 Glaskapillare 2 ml/min. und für die SE-30-Kapillarsäule 3 ml/min.

Jede der untersuchten Substanzen wurde mit n-Pentan im Verhältnis von etwa 1:10 verdünnt.

10.6.1. 9-Ethyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan 106a

Nach Vorschrift 10.6. aus 4.00 g (13.16 mmol) Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a und 1.42 g (13.16 mmol) 1,5-Cyclooctadien sowie 2.87 g (13.16 mmol) Benzyljodid in 40 ml THF. Reaktionszeit 24h; es fallen 5.81 g (92 %) Benzyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 3.33 g (26.32 mmol) α, α -Dichlormethylmethylether; 3.05 g (26.32 mmol) Triethylcarbinol und 17.5 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.63 g (26.32 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.16 g (78.96 mmol) NaOH und 6.6 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 4h bei 55-60°C.

Ausbeute: 0.91 g (41 %), Sdp. (Badtemp.) 80-85°C/
0.01 Torr

IR (Film): 3400 (breit, O-H), 2920 (C-H), 2860 (C-H),
1450 (C-H), 1375 (CH₃).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (mc, 3H, CH₃), 1.3-2.6 (mc, 17H,
CH, CH₂ und OH).

MS (70 eV): m/e = 168 (M⁺), 150 (M⁺-18), 139 (100 %,
M⁺-C₂H₅), 121 (139-18 bzw. 150-C₂H₅), 111.

GC: OV 17, 105°C/10 min. - 180°C/3°C pro min.:
18.3 min.

C₁₁H₂₀O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98
Gef. C 78.20 H 11.63

10.6.2. 9-Hexyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan 106b

Nach Vorschrift 10.6. aus 4.16 g (11.56 mmol) Monohexylboran-triphenylphosphanaddukt 77b, 1.25 g (11.56 mmol) 1,5-Cyclo-octadien sowie 1.64 g (11.56 mmol) Methyljodid in 40 ml THF. Reaktionszeit 78h, es fallen 4.66 g (99 %) Methylsalz aus.

DCME-Reaktion: mit 2.92 g (25.43 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 2.68 g (23.12 mmol) Triethylcarbinol und 15.4 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.43 g (23.12 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 2.77 g (69.36 mmol) NaOH und 5.8 ml
30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 3h bei 55-60°C.

Ausbeute: 1.29 g (50 %), Sdp. (Badtemp.) 96-100°C/
0.05 Torr.

IR (Film): 3400 (breit, O-H), 2950 (C-H), 2930 (C-H),
2850 (C-H), 1450 (C-H), 1375 (CH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (mc, 3H, CH_3), 1.33 (mc, 10H, CH_2),
1.7-2.5 (mc, 15H, CH, CH_2 und OH).

MS (70 eV): m/e = 224 (M^+), 206 (M^+-18), 167 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$),
139 (100 %, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$), 121 (139-18, 206- C_6H_{13}).

GC: OV 17, 190°C isotherm: 6.4 min.

MS (Hochauflösung): $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$ (M^+) theor. Masse 224,214004
gef. Masse 224,214371

10.6.3. 9-Benzyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan 106c

Nach Vorschrift 10.6. aus 5.66 g (15.46 mmol) Monobenzylboran-triphenylphosphanaddukt 77c und 1.67 g (15.46 mmol) 1,5-Cyclo-octadien sowie 2.20 g (15.46 mmol) Methyljodid in 55 ml THF. Reaktionszeit 78h; es fallen 6.24 g (99 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 3.91 g (34.01 mmol) α, α -Dichlormethylmethylether; 3.59 g (30.92 mmol) Triethylcarbinol und 20.6 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.92 g (30.92 mmol)

Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.71 g (92.76 mmol) NaOH und 7.8 ml
30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 3h bei 55-60°C.

Reinigung: nach der Abtrennung von Triethylcarbinol wurde
durch Trockensäulenchromatographie auf einer Nyronsäule (40 x
3 cm) mit Kieselgel 60 F₂₅₄, Korngröße 0.063-0.2 mm (Fa. Merck)
und Ether/Pentan 2:1 als Elutionsmittel gereinigt und anschlies-
send am rotierenden Kugelrohr destilliert.

Ausbeute: 1.42 g (40 %), Sdp. (Badtemp.) 122-125°C/
0.05 Torr.

IR (Film): 3480 (breit, O-H), 3050 (=C-H), 2940 (C-H),
2880 (C-H), 1595 (=C-H), 1490 (=C-H), 1450
(C-H), 695.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 1H, OH), 1.5-2.5 (mc, 14H, CH,
CH₂), 3.06 (s, 2H, CH₂-Arom.), 7.33 (s,
5 arom. H).

MS (70 eV): m/e = 230 (M^+), 212 (M^+-18), 139 (100 %, M^+-CH_2Ph), 121 (139-18 bzw. 212-CH₂Ph),
91 (CH₂Ph).

GC: OV 17, 160°C/1 min. - 220°C/7°C pro min.:
11.6 min.

MS (Hochauflösung): $C_{10}H_{22}O$ (M^+) theor. Masse 230.167056
gef. Masse 230.167171

10.6.4. 9-Isopropyl-9-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan 106d

Nach Vorschrift 10.6. aus 4.10 g (12.89 mmol) Monoisopropylboran-triphenylphosphanaddukt 77d und 1.39 g (12.89 mmol) 1,5-Cyclooctadien sowie 2.81 g (12.89 mmol) Benzyljodid in 40 ml THF. Reaktionszeit 48h; es fallen 6.00 g (97 %) Benzyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 3.26 g (28.36 mmol) α, α -Dichlormethylmethylether; 2.99 g (25.78 mmol) Triethylcarbinol und 17.2 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.60 g (25.78 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.09 g (77.34 mmol) NaOH und 6.5 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 4h bei 55-60°C.

Ausbeute: 0.89 g (38 %), Sdp. (Badtemp.) 85-90°C/
0.01 Torr.

IR (Film): 3400 (breit, O-H), 2980 (C-H), 2920 (C-H),
2860 (C-H), 1450 (C-H), 1380 (CH_3), 1335 (CH_3).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.98 (d, J_{HH} = 7 Hz, 6H, CH_3), 1.3-2.4 (mc, 15H, CH, CH_2 und OH).

MS (70 eV): m/e = 182 (M^+), 167 (M^+-15), 164 (M^+-18),
149 (164-15), 139 (100 %, $M^+-C_3H_7$), 121
(139-18, bzw. 164- C_3H_7), 111.

GC: SE 30, 140°C-210°C/6°C pro min.: 6.84 min.

$C_{12}H_{22}O$ (182.3) Ber. C 79.06 H 12.48
Gef. C 78.58 H 12.19

10.6.5. 1-Hexyl-1-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentan 106e

Nach Vorschrift 10.6. aus 4.90 g (13.61 mmol) Monohexylboran-triphenylphosphanaddukt 77b und 1.12 g (13.61 mmol) 2,3-Dimethylbutadien sowie 2.97 g (13.61 mmol) Benzyljodid in 45 ml THF. Reaktionszeit 35h; es fallen 5.11 g (93 %) Benzyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 3.44 g (29.94 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 3.16 g (27.22 mmol) Triethylcarbinol und 18.2 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.69 g (27.22 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.27 g (81.66 mmol) NaOH und 6.8 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 2h bei $60^\circ C$.

Ausbeute: 1.16 g (43 %), Sdp. (Badtemp.) $69-73^\circ C/0.02$ Torr.

IR (Film): 3380 (breit, OH), 2950 (C-H), 2930 (C-H), 2860 (C-H), 1450 (C-H), 1375 (CH_3).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 (mc, 9H, CH_3), 1.1-2.1 (mc, 17H, CH, CH_2 und OH).

MS (70 eV): m/e = 198 (M^+), 180 (M^+-18), 155 ($M^+-C_3H_7$), 113 (100 %, $M^+-n-C_6H_{13}$), 95 (113-18 bzw. $180-n-C_6H_{13}$).

GC/MS: SE 30, $140^\circ C-200^\circ C/4^\circ C$ pro min.: 3 Isomere 7.23 min. 43 %, 8.1 min. 55 %, 8.67 min. 2 %.

$C_{13}H_{26}O$ (198.4)	Ber. C 78.72	H 13.21
	Gef. C 78.48	H 13.43

10.6.6. 1-Benzyl-1-hydroxy-3,4-dimethylcyclopentan 106f

Nach Vorschrift 10.6. aus 5.33 g (14.56 mmol) Monobenzylboran-triphenylphosphanaddukt 77c und 1.19 g (14.56 mmol) 2,3-Dimethylbutadien sowie 2.07 g (14.56 mmol) Methyljodid in 50 ml THF. Reaktionszeit 72 h, es fallen 5.70 g (97 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 3.68 g (32.03 mmol) α, α -Dichlormethylmethylether; 3.38 g (29.12 mmol) Triethylcarbinol und 19.4 ml 15 %-iger-Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.80 g (29.12 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.49 g (87.36 mmol) NaOH und 7.3 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 2h bei 60°C, über Nacht bei Raumtemp.

Ausbeute: 1.43 g (48 %), Sdp. (Badtemp.) 74-77°C/0.01 Torr.

IR (Film). 3400 (breit, O-H), 3020 (=C-H), 2940 (C-H), 2905 (C-H), 2850 (C-H), 1590 (=C-H), 1440 (C-H), 1365 (CH_3), 690.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 (mc, 6H, CH_3), 1.3-2.3 (m, 6H, CH, CH_2), 1.5 (1H, OH), 2.85 (ds, 2H, CH_2 -Arom.), 7.35 (s, 5 arom. H).

MS (70 eV): $m/e = 204 (M^+)$, $186 (M^+-18)$, $171 (186-15)$,
 $161 (M^+-C_3H_7)$, $113 (M^+-CH_2Ph)$, $95 (113-18$
bzw. $186-CH_2Ph)$, $92 (100 \%)$, $91 (CH_2Ph)$.

GC: OV 17, $125^\circ C-220^\circ C/10^\circ C$ pro min.: 2 Isomere,
7.2 und 7.9 min; GC/MS: SE 30, $140^\circ C-200^\circ C/$
 $6^\circ C$ pro min.: 3 Isomere, 14.06 min. (34 %),
14.72 min. (58 %), 14.9 min. (8 %).

$C_{14}H_{20}O$ (204.3) Ber. C 82.30 H 9.87
Gef. C 82.01 H 9.98

10.6.7. 2-Ethyl-2-hydroxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-
naphthalin 106h

o-Divinylbenzol ⁸⁶⁾ 104c

In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler werden unter Stickstoffschutz 39.27 g (110 mmol) trockenes Methyltriphenylphosphoniumbromid in 400 ml absolutem Ether suspendiert und bei $0^\circ C$ mit 75 ml (112 mmol) 15 %-iger Butyllithium/n-Hexan-Lsg. binnen 45 min. versetzt. Nach 2h Rühren bei Raumtemperatur ist das Phosphoniumsalz vollständig in Lösung gegangen. Anschließend tropft man hierzu bei Raumtemperatur eine Lösung aus 7.50 g (56 mmol) o-Phtaldialdehyd in ca. 300 ml Ether und erhitzt das Reaktionsgemisch nach beendetem Zutropfen noch 3h unter Rückfluß. Der Ether wird bei 30 Torr

im Vakuum abgezogen und der Rückstand zur Entfernung des PPh_3O 1h mit 500 ml siedendem Pentan extrahiert. Man kühlt auf 0°C , saugt ab, wäscht mit Pentan nach und engt das Filtrat auf ca. 300 ml ein. Das restliche PPh_3O wird über Nacht bei -20°C ausgefroren, abfiltriert und das Lösungsmittel bei 30 Torr abgedampft.

Man fraktioniert den Rückstand, dem Spuren Hydrochinon zugesetzt wurden, am rotierenden Kugelrohr und setzt sofort mit dem Organoboran um.

Ausbeute: 3.8 g (52 %), Sdp. (Badtemp.) $79-82^\circ\text{C}/14$ Torr
(Lit. ⁸⁶) $75-78^\circ\text{C}/14$ Torr)

Die Umsetzung erfolgt nach Vorschrift 10.6. mit 4.50 g (14.80 mmol) Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a, 1.92 g (14.80 mmol) o-Divinylbenzol sowie 3.23 g (14.80 mmol) Benzyl-iodid in 50 ml THF. Reaktionszeit 37h; es fallen 6.81 g (96 %) Benzyltriphenylphosphoniumiodid aus.

DCME-Reaktion: mit 3.74 g (32.56 mmol) α,α -Dichlormethyl-methylether; 3.43 g (29.60 mmol) Triethylcarbinol und 19.7 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.83 g (29.60 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.55 g (88.80 mmol) NaOH und 7.4 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 3h bei 60°C .

Ausbeute: 1.29 g (46 %) Sdp. (Badtemp.) $79-83^\circ\text{C}/$
0.01 Torr.

IR (Film): 3400 (breit, OH), 3030 (=C-H), 2940 (C-H),
2910 (C-H), 2850 (C-H), 1490 (=C-H), 1450
(C-H), 1370 (CH₃), 1120, 755, 725, 695.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9-2.0 (m, 11H, CH₂, CH₃ und OH), 2.9
(mc, 3H, CH-Arom., CH₂-Arom.), 7.16 (mc,
4 arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 6.7/7.4 (-CH₂-CH₃), 18.0/20.4 (-CH-CH₃),
25.6/27.0 (-CH₂-CH₃), 29.0/29.4 (HO-C-CH₂-
Ring), 30.9/31.5 (Ar-CH₂-Ring), 42.6/43.3
(CH-CH₃), 72.7/73.0 (C-OH), 125.6, 125.8,
126.8, 128.4, 128.5, 128.7, 129.2, 129.7
(Arom. CH), 134.4/135.0, 140.4/141.5 (Arom.
C-) (2 Isomere).

MS (70 eV): m/e = 190 (M⁺), 172 (M⁺-18), 161 (M⁺-C₂H₅),
157 (172-15), 143 (172-C₂H₅ bzw. 161-18),
128 (143-15), 118 (100 %), 91.

GC/(MS): SE 30, 120°C-200°C/6°C pro min.: 3 Isomere,
13.66 min. (44 %), 13.9 min. (52 %), 14.93
(4 %).

MS (Hochauflösung): C₁₃H₁₈O (M⁺) theor. Masse 190.135758
gef. Masse 190.136011

10.6.8. 3-Ethyl-3-hydroxy-2-methyl-bicyclo[4.2.0]octan 106k

Nach Vorschrift 10.6. aus 5.50 g (18.09 mmol) Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a und 1.95 g (18.09 mmol) cis-1,2-Divinylcyclobutan sowie 3.94 g (18.09 mmol) Benzyljodid in 55 ml THF. Reaktionszeit 80 h bei +4°C; es fallen 7.62 g (88 %) Benzyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 4.58 g (39.80 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 4.16 g (36.18 mmol) Triethylcarbinol und 24.1 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 2.24 g (36.18 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 4.34 g (108.54 mmol) NaOH und 9.0 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 4h bei 55-60°C.

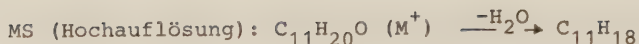
Ausbeute: 1.22 g (40 %), Sdp. (Badtemp.) 69-73°C/
0.01 Torr.

IR (Film): 3450 (breit, OH), 2980 (C-H), 2950 (C-H),
2880 (C-H), 1465 (C-H), 1380 (CH_3), 1120.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 (mc, 6H, CH_3), 1.2-2.5 (mc, 14H, CH,
 CH_2 und OH).

MS (GC/MS): m/e = 168 (M^+), 153 (M^+-15), 150 (M^+-18),
139 (100 %, $M^+-C_2H_5$), 135 (150-15), 121
(139-18 bzw. 150- C_2H_5), 112.

GC (MS): SE 30, 140°C-200°C/6°C pro min.: 5 Isomere,
6.77 min. (19 %), 6.89 (17 %), 7.37 (4 %),
7.76 (38 %), 7.88 (22 %).



theor. Masse: 150.140844

gef. Masse: 150.140768

10.7. Darstellung von 2,3-Dimethyl-dodec-5-in-1-ol 128

Nach Vorschrift 10.6. stellt man durch Hydroborierung von 1.28 g (15.55 mmol) 2,3-Dimethylbutadien mit 5.60 g (15.55 mmol) Monohexylboran-triphenylphosphanaddukt 77b sowie 2.21 g (15.55 mmol) Methyljodid in 50 ml THF das Borolan 105e dar.

Reaktionszeit 60h, es fallen 5.78 g (92 %) Methyltriphenylphosphoniumiodid aus, die abgesaugt werden.

Zur Bildung des Li-Octinids 119a tropft man bei 0°C zu einer Lösung von 1.65 g (15.00 mmol) Oct-1-in in 20 ml THF binnen 15 min. 10 ml Butyllithium/n-Hexan-Lsg., rührt die orangerote Lösung des Carbanions noch 15 min. bei 0°C weiter, überführt diese anschließend unter Stickstoffschutz in einen Tropftrichter und versetzt hiermit zügig die Lösung des Trialkylborans 105e, die sich auf Raumtemperatur befindet. Das Reaktionsgemisch wird nach beendetem Zutropfen für 1h mit einem Wasserbad auf +45°C erwärmt, anschließend auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur langsam mit einer Lösung von 3.81 g (15.00 mmol) Iod in 30 ml absolutem Ether versetzt, wobei man die Zutropfgeschwindigkeit so wählt, daß eine Ansammlung von Iod während der Zugabe vermieden wird. Man rührt noch 45 min. bei -78°C und läßt das Reaktionsgemisch anschließend auf Raumtem-

peratur kommen.

Nachdem diese erreicht ist, fügt man sofort 10 ml 3 N NaOH-Lösung hinzu, die 0.5 ml gesättigte Natrium-thiosulfat-Lösung enthält, um das überschüssige Iod zu entfernen; trennt die wäßrige Phase ab und wiederholt diesen Vorgang zwei weitere Male. Die gesammelten wäßrigen Phasen werden noch zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und sofort oxidiert.

Hierzu versetzt man die organischen Extrakte mit 17.5 ml 3 N NaOH-Lösung und fügt anschließend durch einen Tropftrichter 6.5 ml 30 %-iges H_2O_2 so langsam hinzu, daß die Reaktionstemperatur $50^\circ C$ nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird nach beendetem Zutropfen über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt, die wäßrige Phase abgetrennt, mit wenig Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ab und fraktioniert den Rückstand durch Destillation am rotierenden Kugelrohr, wobei zunächst bei 4 Torr vom mitgebildeten n-Hexanol abgetrennt und das erhaltene Rohrprodukt zweimal im Hochvakuum destilliert wird.

Ausbeute: 1.53 g (47 %), Sdp. (Badtemp.) $92^\circ C/0.01$ Torr.

IR (Film): 3320 (breit, O-H), 2940 (C-H), 2900 (C-H),
2984 (C-H), 1450 (C-H), 1370 (CH_3), 1340
(-CH-), 1030 (breit, C-O), 720 (CH_2 -rocking).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.97 (mc, 9H, CH_3), 1.36 (mc, 10H, CH,
 CH_2), 1.73 (s, 1H, OH), 2.16 (mc, 4H, CH_2 -C=C),

3.56 (dd, $J_{HH} = 6$ Hz, 2H, CH_2-O , 2 Diastereoisomere).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 65.8/64.5$ (CH_2 , 1), $39.6/39.9$ (CH , 2), $34.7/33.8$ (CH , 3), $24.5/22.9$ (CH_2 , 4), $78.94/78.87$ ($=C$, 5), 81.4 ($=C$, 6), 18.7 (CH_2 , 7), 28.5 (CH_2 , 8), 29.1 (CH_2 , 9), 31.4 (CH_2 , 10), 22.6 (CH_2 , 11), 14.1 (CH_3 , 12), $13.8/12.0$ (CH_3 , 13), $17.3/15.0$ (CH_3 , 14).
2 Diastereoisomere.

MS (70 eV): $m/e = 210$ (M^+), 209 (M^+-H), 195 (M^+-15), 192 (M^+-18), 179 (M^+-OCH_3), 168 ($209-C_3H_5$), 152 ($M^+-C_3H_6O$), 139 ($M^+-C_5H_{11}$), 125 (100 %, $M^+-C_6H_{13}$), 107 ($125-18$), 95 , 81 .

GC: OV 17, $130^\circ C/3$ min. - $210^\circ C/7^\circ C$ pro min.:
11.6 min.

$C_{14}H_{27}O$ (210.4)	Ber. C 79.94	H 12.46
	Gef. C 79.55	H 12.61

10.8. Darstellung von Carbonylverbindungen 134 durch Hydrobo-
rierung von Olefinen mit Monoalkylborinat-triphenyl-
phosphanaddukten

Allgemeine Arbeitsvorschrift 158)

a) Hydroborierung

20 mmol nach Vorschrift 10.5. umgelagertes Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukt werden in ca. 50 ml absolutem THF gelöst und hierzu bei Raumtemperatur eine Lösung von 22 mmol 2,4,6-Trimethylphenol 129d, 20 mmol eines terminalen Olefins sowie 20 mmol Methyl- bzw. Benzyliodid in 10 ml THF rasch zugetropft, wobei im Verlauf von maximal 6h 20 mmol Wasserstoff entwickelt werden und nach ca. 5 min. das Phosphoniumsalz auszufallen beginnt. Die entstandene Suspension wird zur quantitativen Bildung des Phosphoniumsalzes 48-80h bei Raumtemperatur weitergerührt, der ausgefallene Feststoff anschließend durch Filtration unter Stickstoff über eine G3-Fritte entfernt und mit wenig THF oder Ether nachgewaschen. Man verwendet die so erhaltene klare Lösung des Dialkylborinats baldmöglichst zur DCME-Reaktion weiter.

b) DCME-Reaktion 75)

Die Lösung von 20 mmol Dialkylborinat in THF wird auf 0°C abgekühlt und mit 24 mmol (20 % Überschuß) unter Schutzgas destilliertem α,α -Dichlormethyl-methylether versetzt. Vorher hat man durch tropfenweise Zugabe von 40 mmol (100 % Überschuß)

Triethylcarbinol zu einer entsprechenden Menge 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. bei 0°C die Base Li-OC(Et)_3 dargestellt, die unter Stickstoffschutz in einen Tropftrichter überführt und anschließend bei 0°C binnen 20 min. zur Organoborinatlösung gegeben wird. Nach beendetem Zutropfen läßt man auf Raumtemperatur kommen, wobei nach 30-60 min. ein Niederschlag von LiCl auszufallen beginnt. Die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt und direkt zur Oxidation eingesetzt. (Im Falle der Dialkylchlorborane wird langsam bei 0°C mit 10 ml absolutem Methanol versetzt, 30 min. bei 0°C weitergerührt und die flüchtigen Verbindungen im Vakuum unter Feuchtigkeitsabschluß entfernt.)

c) Oxidation

Zur Reaktionslösung der DCME-Reaktion werden 16 ml 95 %-iges Ethanol, 60 mmol (200 % Überschuß) pulverisierte NaOH sowie 5 ml Wasser gegeben. Man tropft hierzu 6 ml 30 %-iges H_2O_2 so zu, daß die Reaktionstemperatur 50°C nicht übersteigt und vervollständigt die Oxidation anschließend durch 1-2 stündiges Erhitzen auf 50°C oder rührt über Nacht bei Raumtemperatur weiter.

Man versetzt mit ca. 50 ml Ether, trennt vom unlöslichen Feststoff ab, extrahiert diesen dreimal mit je 20 ml Ether, vereinigt die organischen Phasen und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird in ca. 50 ml n-Pentan aufgenommen und zur Entfernung des 2,4,6-Trimethylphenols 4 mal mit je 50 ml 3 N NaOH -Lösung extrahiert. Man trocknet die Pentanphase über MgSO_4 , filtriert ab und zieht das Pentan im Vakuum ab.

Der Rückstand wird durch fraktionierte Destillation am rotierenden Kugelrohr, die nach gaschromatographischer Überprüfung gegebenenfalls wiederholt wird, bzw. durch Mitteldruck-Flüssigchromatographie und anschließende Kugelrohrdestillation im Vakuum gereinigt.

Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die entsprechenden Alkylidentriphenylphosphoran-borane 74.

10.8.1. 7-Tetradecanon 134a

Nach Vorschrift 10.8. aus 4.90 g (13.61 mmol) Monohexylboran-triphenylphosphanaddukt 77b in 45 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.04 g (14.97 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 1.34 g (13.61 mmol) 1-Hepten sowie 2.97 g (13.61 mmol) Benzyljodid in 8 ml THF.

Reaktionszeit 50 h, es fallen 6.27 g (96 %) Benzyltriphenylphosphoniumiodid aus.

DCME-Reaktion: mit 1.88 g (16.33 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 3.16 g (27.22 mmol) Triethylcarbinol und 18.1 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg.

Oxidation: mit 1.63 g (40.83 mmol) NaOH und 4.1 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 4h bei 50°C.

Ausbeute: 1.18 g (41 %), Sdp. (Badtemp.) 90°C/0.4 Torr, Schmp. 24.5°C (Lit. ¹⁵⁹) 26.1-27.3°C).

IR (Film): 2940 (C-H), 2910 (C-H), 2840 (C-H), 1710 (C=O),
1460 (C-H), 1410 (COC-H), 1375 (CH₃), 1130
(C-CO-C), 1060, 720 (CH₂-rocking).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (mc, 3H, CH₃), 1.3 (mc, 18H, CH₂),
2.4 (t, J_{HH} = 7 Hz, 4H, CH₂-CO).

MS (70 eV): m/e = 212 (M⁺), 155 (M⁺-C₄H₉), 142 (M⁺-C₅H₁₀),
127 (M⁺-C₆H₁₃), 113 (M⁺-C₇H₁₅), 85, 71, 58,
57, 43 (100 %).

GC: OV 17, 150°C-250°C/7°C pro min.: 4.8 min.

C₁₄H₂₈O (212.38) Ber. C 79.18 H 13.29
Gef. C 78.84 H 13.15

10.8.2. 5-Methyl-7-tridecanon 134b

Nach Vorschrift 10.8. aus 4.90 g (13.61 mmol) Monohexylboran-
triphenylphosphanaddukt 77b in 45 ml THF durch Zugabe einer
Lösung aus 2.04 g (14.97 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 1.34 g
(13.61 mmol) 2-Methyl-1-hexen sowie 2.97 g (13.61 mmol) Benzyl-
iodid in 8 ml THF. Reaktionszeit 48h, es fallen 6.14 g (94 %)
Benzyltriphenylphosphoniumiodid aus.

DCME-Reaktion: mit 1.88 g (16.33 mmol) α,α -Dichlormethyl-
methylether; 3.16 g (27.22 mmol) Triethylcarbinol und 18.1 ml
15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg.

Oxidation: mit 1.63 g (40.83 mmol) NaOH und 4.1 ml
30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 12h bei Raum-
temperatur.

Ausbeute: 1.24 g (43 %), Sdp. (Badtemp.) $85^\circ\text{C}/0.4$ Torr.

IR (Film): 2950 (C-H), 2910 (C-H), 2850 (C-H), 1710
(C=O), 1460 (C-H), 1410 (COC-H), 1370 (CH_3),
1140 (C-CO-C), 1060, 715 (CH_2 -rocking).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (mc, 6H, CH_3), 1.3 (mc, 14H, CH_2 , CH),
2.3 (d, $J_{\text{HH}} = 6$ Hz, 2H, $\text{CO}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}$), 2.4 (t,
 $J_{\text{HH}} = 7$ Hz, 2H, $\text{CO}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2$).

MS (70 eV): m/e = 212 (M^+), 183 ($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$), 169 ($\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$),
155 ($\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$), 129 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 127 (100 %, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$),
113 ($\text{M}^+-i-\text{C}_7\text{H}_{15}$), 85, 71, 58, 57, 43.

GC: OV 17, $150^\circ\text{C}-250^\circ\text{C}/7^\circ\text{C}$ pro min.: 3.2 min.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$ (212.4) Ber. C 79.18 H 13.29
Gef. C 78.72 H 13.48

10.8.3. Cyclohexylbenzylketon 134c

Nach Vorschrift 10.8. aus 4.90 g (13.39 mmol) Monobenzylboran-
triphenylphosphanaddukt 77c in 45 ml THF durch Zugabe einer
Lösung aus 2.00 g (14.73 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 1.10 g
(13.39 mmol) Cyclohexen sowie 2.92 g (13.39 mmol) Benzyljodid
in 8 ml THF.

Reaktionszeit 48h, es fallen 5.98 g (93 %) Benzyltriphenylphosphoniumiodid aus.

DCME-Reaktion: mit 1.85 g (16.07 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 3.11 g (26.78 mmol) Triethylcarbinol und 17.9 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg.

Oxidation: mit 1.61 g (40.17 mmol) NaOH und 4.0 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 4h bei 50°C.

Ausbeute: 1.08 g (40 %), Sdp. (Badtemp.) 85°C/0.1 Torr (Lit. ¹⁶⁰) 163-165°C/15 Torr).

IR (Film): 3060 (=C-H), 3020 (=C-H), 2910 (C-H), 2850 (C-H), 1700 (C=O), 1580 (=C-H), 1485 (=C-H), 1445 (C-H), 1135 (C-CO-C), 1060, 995, 745, 695.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.0-2.6 (m, 11H, CH_2 , CH), 3.73 (s, 2H, CO- CH_2 -Ar), 7.3 (s, 5 arom. H).

MS (70 eV): m/e = 202 (M^+), 111 (100 %, M^+ -Ph CH_2), 91, 83.

GC: OV 17, 180°C-250°C/8°C pro min.: 4.4 min.

$C_{14}H_{18}O$ (202.3) Ber. C 83.12 H 8.97
Gef. C 82.73 H 8.79

10.8.4. 6-Methyl-3-octanon 134d

Nach Vorschrift 10.8. aus 5.05 g (16.61 mmol) Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a in 50 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.48 g (18.27 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 1.40 g (16.61 mmol) 3-Methyl-1-penten und 3.62 g (16.61 mmol) Methyl-iodid in 10 ml THF. Reaktionszeit 80h, es fallen 6.37 g (94 %) Methyltriphenylphosphoniumiodid aus.

DCME-Reaktion: mit 2.29 g (19.93 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 3.85 g (33.22 mmol) Triethylcarbinol und 22.1 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg.

Oxidation: mit 1.99 g (44.83 mmol) NaOH und 5 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 12h bei Raumtemperatur.

Reinigung: Präparative Mitteldruck-Flüssigchromatographie über eine Merck Lobarsäule (Größe B) mit Kieselgel 60 als Adsorbens und n-Hexan/Aceton 6:1 als Elutionsmittel, Fluß: 6 ml pro min., Reaktionsvolumen: 114 ml; Detektion: refraktometrisch.

Anschließend fraktionierte Kugelrohrdestillation.

Ausbeute: 0.85 g (36 %), Sdp. (Badtemp.) 84°C/35 Torr, (Lit. ¹⁶¹) 75°C(18 Torr)

IR (Film): 2960 (C-H), 2930 (C-H), 2875 (C-H), 1705 (C=O), 1460 (C-H), 1410 (CO-C-H), 1375 (CH_3), 1345 (C-CH-C), 1105 (C-CO-C), 1030, 725 (CH_2 -rocking).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.95 (mc, 6H, CH_3), 1.06 (t, $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{COCH}_2\text{-}\underline{\text{CH}_3}$), 1.3 (mc, 5H, CH, CH_2), 2.4 (t, $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CO-}\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$), 2.43 (q, $J_{\text{HH}} = 7 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CO-}\underline{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.9 (CH_3 , 1), 35.8 (CH_2 , 2), 212.0 (CO, 3), 40.2 (CH_2 , 4), 30.5 (CH_2 , 5), 34.1 (CH, 6), 29.2 (CH_2 , 7), 11.3 (CH_3 , 8), 18.9 (CH_3 , 9).

MS (70 eV): m/e = 142 (M^+), 113 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 95 (113-18), 85 ($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$), 72 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10}$), 70, 57, 43 (100 %).

GC: OV 17, 130°C isotherm: 2.8 min.

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (142.2) Ber. C 76.00 H 12.75
Gef. C 75.64 H 12.41

10.8.5. 3-Decanon 134e

Nach Vorschrift 10.8. aus 5.20 g (17.10 mmol) Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt in 50 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.56 g (18.81 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 1.68 g (17.10 mmol) 1-Hepten und 2.43 g (17.10 mmol) Methyljodid in 10 ml THF. Reaktionszeit 72h, es fallen 6.42 g (93 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 2.36 g (20.52 mmol) α, α -Dichlormethylmethylether; 3.97 g (34.20 mmol) Triethylcarbinol und 22.8 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg.

Oxidation: mit 2.05 g (51.30 mmol) NaOH und 5.1 ml
30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 2h bei 50°C.

Reinigung: Präparative MPLC-Chromatographie, Säule: Merck Lobar
(Größe B), Kieselgel 60, Elutionsmittel: n-Hexan/Essigester
88:12, Fluß: 12 ml pro min., Retentionsvolumen: 119 ml, Detek-
tion: refraktometrisch. Anschließend fraktionierte Kugelrohr-
destillation.

Ausbeute: 1.07 g (40 %), Sdp. (Badtemp.) 83°C/17 Torr
(Lit. ¹⁶²) 203°C/754 Torr).

IR (Film): 2950 (C-H), 2920 (C-H), 2850 (C-H), 1715
(C=O), 1460 (C-H), 1415 (CO-C-H), 1375 (CH_3),
1105 (C-CO-C), 1025, 720 (CH_2 -rocking).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (mc, 3H, CH_3), 1.06 (t, J_{HH} = 7 Hz,
3H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO}$), 1.3 (mc, 10H, CH_2), 2.4 (t,
 J_{HH} = 7 Hz, 2H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.43 (q, J_{HH} =
7 Hz, 2H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}_3$).

MS (70 eV): m/e = 156 (M^+), 127 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 109 (127-18),
85 ($\text{C}_6\text{H}_{13}^+$), 72 ($\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}$), 57 (100 %, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$), 43.

GC: OV 17, 140°C-200°C/7°C pro min.: 3.2 min.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ (156.3) Ber. C 76.86 H 12.90
Gef. C 76.42 H 12.88

10.8.6. 3-Tetradecanon 134d

Nach Vorschrift 10.8. aus 5.10 g (16.78 mmol) Monethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a in 50 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.51 g (18.46 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 2.58 g (16.78 mmol) 1-Undecen und 2.38 g (16.78 mmol) Methyljodid in 10 ml THF.

Reaktionszeit 55h, es fallen 6.10 g (90 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 2.32 g (20.14 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 3.89 g (33.56 mmol) Triethylcarbinol und 22.4 ml 15 %-ige Butyllithium/Hexan-Lsg.

Oxidation: mit 2.01 g (50.34 mmol) NaOH und 5.0 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 12h bei Raumtemperatur.

Ausbeute: 1.60 g (45 %), Sdp. (Badtemp.) 102°C/0.6 Torr, Schmp. 32.5°C (Lit. ¹⁶³) 33-33.5°C).

IR (Film): 2950 (C-H), 2920 (C-H), 2850 (C-H), 1715 (C=O), 1460 (C-H), 1415 (CO-C-H), 1375 (CH_3), 1110 (C-CO-C), 1030, 725 (CH_2 -rocking).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 (mc, 3H, CH_3), 1.06 (t, J_{HH} = 7 Hz, 3H, $\underline{CH}_3$ - CH_2 -CO), 1.3 (mc, 18H, CH_2), 2.4 (t, J_{HH} = 7 Hz, 2H, CO- $\underline{CH}_2$ - CH_2), 2.43 (q, J_{HH} = 7 Hz, 2H, CO- $\underline{CH}_2$ - CH_3).

MS (70 eV): $m/e = 212 (M^+)$, 183 (100 %, $M^+ - C_2H_5$), 85, 72 ($M^+ - C_{10}H_{20}$), 57.

GC: OV 17, 150°C-250°C/7°C pro min.: 5.4 min

$C_{14}H_{25}O$ (212.4) Ber. C 79.18 H 13.29
Gef. C 78.82 H 13.62

10.8.7. Camphanyl-benzyl-ke-ton 144

Nach Vorschrift 10.8. aus 5.05 g (13.80 mmol) Monobenzylboran-triphenylphosphanaddukt 77c in 45 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.06 g (15.18 g mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 1.88 g (13.80 mmol) Camphen und 1.96 g (13.80 mmol) Methyljodid in 8 ml THF.

Reaktionszeit 80h, es fallen 5.24 g (93 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus.

DCME-Reaktion: mit 1.90 g (15.56 mmol) α, α -Dichlormethylmethylether; 3.20 g (27.60 mmol) Triethylcarbinol und 18.4 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg.

Oxidation: mit 1.66 g (41.40 mmol) NaOH und 4.2 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 5h bei 50°C.

Reinigung: Fraktionierte Kugelrohrdestillation und anschließend präparative MPLC-Chromatographie, Säule: Merck Lobar (Größe B), Kieselgel 60, Elutionsmittel: Petrolether/Essigester 93:7, Fluß: 10 ml pro min., Retentionsvolumen: 165 ml, Detektion: refraktometrisch.

Ausbeute:	1.55 g (44 %), Sdp. (Badtemp.) 105°C/0.05 Torr
IR (Film):	3050 (=C-H), 3020 (=C-H), 2950 (C-H), 2870 (C-H), 1705 (C=O), 1595 (=C-H), 1485 (=C-H), 1450 (C-H), 1380 (CH ₃), 1365 (CH ₃), 1085, 1045, 735, 695.
¹ H-NMR (CDCl ₃): 400 MHz	δ = 0.70 (s, 3H, CH ₃), 0.97 (s, 3H, CH ₃), 1.19-2.06 (m, 9H, CH ₂), 2.43 (mc, 2H, CH-CH ₂ -CO), 3.68 (s, 2H, CO-CH ₂ -Ph), 7.27 (m, 5 arom. H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 20.5 (CH ₂ , <u>6</u>), 21.6 (CH ₃ , <u>9</u>), 24.5 (CH ₂ , <u>5</u>), 31.8 (CH ₃ , <u>8</u>), 36.9 (CH ₂ , <u>10</u>), 37.0 (CH ₂ , <u>7</u>), 40.0 (C, <u>2</u>), 42.0 (CH, <u>1</u>), 45.3 (CH, <u>4</u>), 49.0 (CH, <u>3</u>), 50.5 (CH ₂ , <u>12</u>), 126.9 (CH, <u>16</u>), 128.6 (CH, <u>15</u>), 129.4 (CH, <u>14</u>), 134.4 (C, <u>13</u>), 208.5 (CO, <u>11</u>).
MS (70 eV):	m/e = 256 (M ⁺), 187 (M ⁺ -C ₅ H ₉), 165 (100 %, M ⁺ -CH ₂ Ph), 137 (165-CO bzw. M ⁺ -COCH ₂ Ph), 123 (M ⁺ -CH ₂ COCH ₂ Ph), 95, 91, 81.
GC :	OV 17, 150°C-260°C/10°C pro min.: 9.8 min.
C ₁₈ H ₂₄ O (256.4)	Ber. C 84.32 H 9.44 Gef. C 84.11 H 9.28

10.9. Darstellung von total gemischten tertiären Alkoholen 148
über Trialkylborane mit drei verschiedenen Resten am Bor

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Hydroborierung

Die Hydroborierung der Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 77 zu den entsprechenden Dialkylborinaten erfolgt nach Vorschrift 10.8. Nach dem Abtrennen des ausgefallenen Phosphoniumsalzes erhält man eine klare Lösung von 20 mmol Dialkylborinat in THF.

b) Austausch der Phenoxygruppe

Das Lösungsmittel wird im Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß entfernt, der Rückstand in 50 ml absolutem n-Pentan aufgenommen und durch erneutes Abfiltrieren unter Schutzgas von den unlöslichen Bestandteilen befreit. Die klare Pentanlösung wird auf 0°C abgekühlt und bei dieser Temperatur binnen 10 min. mit 13.3 ml (20 mmol) 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. versetzt. Nachdem ca. 3 ml der vorgesehenen Menge an Butyllithium zuge- tropft sind, beginnt das Lithiumsalz des 2,4,6-Trimethylphenols als feinkristalliner Feststoff auszufallen. Man rührt die Suspension noch 2h bei Raumtemperatur und trennt das Li-Phenolat durch Filtration über eine möglichst feinporige Fritte unter Schutzgas ab. Anschließend engt man das Gesamtvolumen durch Abdampfen des Pentans im Vakuum auf ca. 10 ml ein, ersetzt durch ca. 40 ml absolutes THF und führt baldmöglichst die Derivatisierung zu den tertiären Alkoholen durch.

c) DCME-Reaktion und Oxidation

DCME-Reaktion, die daran anschließende Oxidation und die Aufarbeitung werden nach Vorschrift 10.6., wie bei der Darstellung der cyclischen tertiären Alkohole 106 beschrieben, durchgeführt.

Die Abtrennung der niedriger siedenden Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch erfolgt durch zweimalige Destillation am rotierenden Kugelrohr, wobei die Alkohole als zähe Flüssigkeiten erhalten werden.

10.9.1. 5-Ethyl-dodecan-5-ol 148a

Nach Vorschrift 10.9. aus 4.90 g (16.12 mmol) Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a in 45 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.41 g (17.73 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 1.58 g (16.12 mmol) 1-Hepten und 2.29 g (16.12 mmol) Methyljodid in 10 ml THF.

Reaktionszeit 55h, es fallen 5.99 g (92 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen n-Pentan wird mit 10.8 ml 15 %-iger Butyllithium/n-Hexan-Lsg. versetzt. Es fallen 1.90 g (83 %) Li-Phenolat aus.

DCME-Reaktion: mit 4.08 g (35.46 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 3.74 g (32.24 mmol) Triethylcarbinol und 21.5 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg, sowie 2.02 g (32.24 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.87 g (96.72 mmol) NaOH und 8.1 ml
30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 16h bei Raum-
temperatur.

Ausbeute: 0.97 g (28 %), Sdp. (Badtemp.) $82^\circ\text{C}/0.02$ Torr.

IR (Film). 3380 (breit, O-H), 2950 (C-H), 2900 (C-H),
2840 (C-H), 1450 (C-H), 1365 (CH_3), 1140,
715 (CH_2 -rocking).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 (mc, 9H, CH_3), 1.3 (mc, 21H, CH_2
und OH).

MS (70 eV): m/e = 196 (M^+-18), 185 (M^+-29), 157 (100 %, $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$), 115 ($\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}$).

GC: OV 17, 100°C - $250^\circ\text{C}/7^\circ\text{C}$ pro min.: 8.4 min.

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}$ (214.4) Ber. C 78.43 H 14.11
Gef. C 78.08 H 13.94

10.9.2. 7-(1-Butyl)-octadecan-7-ol 148b

Nach Vorschrift 10.9. aus 5.20 g (14.44 mmol) Monohexylboran-
triphenylphosphanaddukt 77b in 45 ml THF durch Zugabe einer
Lösung aus 2.16 g (15.89 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 2.23 g
(14.44 mmol) 1-Undecen und 2.05 g (14.44 mmol) Methyljodid in
8 ml THF.

Reaktionszeit 72h, es fallen 5.48 g (94 %) Methyltriphenyl-
phosphoniumiodid aus. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen

n-Pentan wird mit 9.7 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. versetzt. Es fallen 1.69 g (82 %) Li-Phenolat aus.

DCME-Reaktion: mit 3.65 g (31.77 mmol) α,α -Dichlormethylmethylether; 3.35 g (28.88 mmol) Triethylcarbinol und 19.3 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. sowie 1.79 g (28.88 mmol) Ethylenglykol.

Oxidation: mit 3.46g (86.64 mmol) NaOH und 7.3 ml 30 %-igem H_2O_2 , Reaktionszeit 3h bei 50°C.

Ausbeute: 1.22 g (26 %), Sdp. (Badtemp.) 125°C/0.02.

IR (Film): 3400 (breit, OH), 2940 (C-H), 2900 (C-H), 2830 (C-H), 1450 (C-H), 1365 (CH_3), 1120, 720 (CH_2 -rocking).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9 (mc, 9H, CH_3), 1.3 (mc, 37H, CH_2 und OH).

MS (70 eV): m/e = 308 ($M^+ - 18$), 269 ($M^+ - C_4H_9$), 241 ($M^+ - C_6H_{13}$), 171 (100 %, $M^+ - C_{11}H_{23}$).

GC: OV 17, 150°C-250°C/7°C pro min.: 12.0 min.

$C_{22}H_{46}O$ (326.6) Ber. C 80.90 H 14.19
Gef. C 80.48 H 14.03

10.10. Darstellung von E-konfigurierten Olefinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Hydroborierung

20 mmol Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukt werden in 50 ml absolutem THF gelöst und analog Vorschrift 10.8. mit einer Lösung aus 22 mmol 2,4,6-Trimethylphenol, 20 mmol Bromacetylen und 20 mmol Methyljodid in 10 ml THF versetzt.

b) Baseninduzierte Alkylübertragung

Die vom ausgefallenen Phosphoniumsalz befreite Lösung des α -Bromo-vinylborinats in THF wird auf -25°C abgekühlt und hierzu 15 ml einer aus 60 mmol (200 % Überschuß) Natrium und 15 ml absolutem Methanol frisch bereiteten Natriummethylat-Lösung (entsprechend einer 4 M NaOCH_3 -Lsg.) binnen 15 min. zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man auf Raumtemperatur kommen und rührt noch 2h bei dieser Temperatur weiter, wobei ein Niederschlag von NaBr auszufallen beginnt. Das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Bestandteile werden anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum abgezogen und der Rückstand zur Protonolyse verwendet.

c) Protonolyse

Man versetzt den erhaltenen Rückstand mit 30 ml iso-Buttersäure und erhitzt die Suspension 12h unter Rückfluß zum Sieden. Nach

dem Abkühlen gießt man das Reaktionsgemisch auf 100 ml Eiswasser, neutralisiert die Säure durch portionsweises Eintragen von festem NaHCO_3 und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird 3 mal mit je 20 ml n-Pentan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Extrakte zur Entfernung des 2,4,6-Trimethylphenols 4 mal mit je 50 ml 3 N NaOH-Lösung gewaschen. Man trocknet über wasserfreiem K_2CO_3 und dampft das n-Pentan nach Abfiltrieren vom Trockenmittel im Vakuum ab. Der verbleibende Rückstand wird durch fraktionierte Destillation am rotierenden Kugelrohr gereinigt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die zur Umlagerung eingesetzten Alkylidenboran-triphenylphosphorane 74.

10.10.1. (E)-7-Tetradecen 154a

Nach Vorschrift 10.10. aus 5.00 g (13.89 mmol) Monohexylboran-triphenylphosphanaddukt in 45 ml THF, durch Zugabe einer Lösung aus 2.08 g (15.28 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 2.65 g (13.89 mmol) 1-Brom-oct-1-in ¹⁴³ und 1.97 g (13.89 mmol) Methyljodid in 8 ml THF.

Reaktionszeit 80h, es fallen 5.39 g (96 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus.

Alkylübertragung: mit 10.4 ml einer 4 M Natriummethylat-Lsg. (0.96 g (41.67 mmol) Natrium in 10.4 ml Methanol).

Protonolyse:	mit 30 ml iso-Buttersäure, Reaktionszeit 12h unter Rückfluß.
Ausbeute:	1.25 g (46 %), Sdp. (Badtemp.) 73°C/0.1 Torr (Lit. ¹³⁶) 70°C/0.4 Torr).
IR (Film):	2950 (C-H), 2910 (C-H), 2840 (C-H), 1450 (C-H), 1380 (CH ₃), 965 (=C ^H -out-of-plane), 720 (CH ₂ -rocking).
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 0.9 (mc, 6H, CH ₃), 1.3 (mc, 16H, CH ₂), 2.0 (mc, 4H, =CH-CH ₂ -), 5.42 (mc, 2 olef. H).
MS (70 eV):	m/e = 196 (M ⁺), 125 (M ⁺ -C ₅ H ₁₁), 111 (M ⁺ -C ₆ H ₁₃), 97 (M ⁺ -C ₇ H ₁₅), 83 (100 %, M ⁺ -C ₈ H ₁₇), 69, 55, 43.
GC:	OV 17, 120°C-250°C/5°C pro min.: 5.0 min.
C ₁₄ H ₂₈ (196.4)	Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.29 H 14.22

10.10.2. 1-Phenyl-(E)-2-nonen 155b

Nach Vorschrift 10.10. aus 5.15 g (14.07 mmol) Monobenzylboran-triphenylphosphanaddukt 77c in 45 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.11 g (15.48 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 2.69 g (14.07 mmol) 1-Brom-oct-1-in ¹⁴³) und 2.00 g (14.07 mmol) Methyljodid in 8 ml THF. Reaktionszeit 80h, es fallen 5.51 g (97 %) Methyltriphenylphosphoniumjodid aus.

Alkylübertragung: mit 10.55 ml einer 4 M Natriummethylat-Lsg.
(0.97 g (42.21 mmol) Natrium in 10.55 ml Methanol).

Protonolyse: mit 30 ml iso-Buttersäure, Reaktionszeit 12h
unter Rückfluß.

Ausbeute: 1.28 g (45 %), Sdp. (Badtemp.) 72°C/0.01 Torr.

IR (Film): 3060 (=C-H), 3020 (=C-H), 2950 (C-H), 2910
(C-H), 2840 (C-H), 1600 (=C-H), 1490 (=C-H),
1450 (C-H), 1375 (CH₃), 960 (=C^H-out-of-
plane), 740, 720 (CH₂-rocking), 690.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (mc, 3H, CH₃), 1.3 (mc, 8H, CH₂),
2.03 (mc, 2H, =CH-CH₂-CH₂), 3.36 (d, J_{HH} =
5 Hz, 2H, Ph-CH₂-CH=), 5.56 (mc, 2 olef. H),
7.26 (s, 5 arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃, 9), 22.7 (CH₂, 8), 28.9 (CH₂,
6), 29.5 (CH₂, 5), 31.8 (CH₂, 7), 32.6 (CH₂,
4), 39.1 (CH₂, 1), 125.8 (CH, 13), 128.3
(CH, 12), 128.4 (CH, 11), 128.6 (=CH, 2),
132.1 (=CH, 3), 141.1 (CH, 13).

MS (70 eV): m/e = 202 (M⁺), 131 (M⁺-C₅H₁₁), 117 (M⁺-
C₆H₁₃), 104 (100 %, M⁺-C₇H₁₄), 91.

GC: OV 17, 120°C-250°C/5°C pro min.: 9.6 min.

C₁₅H₂₂ (202.3) Ber. C 89.04 H 10.96
Gef. C 88.72 H 10.68

10.10.3. (E)-9-Dodecenylacetat 158

Darstellung der Vorstufen:

1-Bromooctan-8-ol ¹⁵¹⁾

66.14 g (453.0 mmol) 1,ω-Octandiol und 650 ml 48 %-ige HBr-Lösung werden in einer Apparatur nach Kutscher-Steudl gemischt. Man extrahiert die Mischung bei 100°C 48h mit Ligroin, trennt die Ligroinphase ab, trocknet über K₂CO₃ und destilliert nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum. Die erhaltene Verbindung ist jedoch noch durch das entsprechende Dibromid verunreinigt.

Ausbeute: 70.06 g (74 %), Sdp. 98°C/0.1 Torr (Lit. ¹⁶¹⁾ 97°C/
0.1 Torr).

8-(2-Tetrahydropyranyloxy)-octylbromid ¹⁵¹⁾

25.20 g (300.0 mmol) 3.4-Dihydro-2H-pyran werden mit 50.16 g (240.0 mmol) 8-Bromooctan-1-ol sowie 0.10 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 12h bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit wenig Ether, wäscht mehrmals mit gesättigter K₂CO₃-Lösung und trocknet über K₂CO₃. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand über K₂CO₃ durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Ausbeute: 50.63 g (72 %), Sdp. 113°C/0.05 Torr
(Lit. ¹⁶⁴⁾ 126°C/0.1 Torr).

10-(2-Tetrahydropyranyloxy)-dec-1-in ¹⁴⁹⁾

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Stickstoffansatz werden zu 10.1 g (110.0 mmol) Li-Acetylid-ethylendiamin-Komplex in 50 ml absolutem Dimethylsulfoxid binnen 30 min. bei 0°C eine Lösung von 25.80 g (88.05 mmol) 8-(2-Tetrahydropyranyloxy)-octylbromid in 50 ml DMSO getropft. Man rührt noch 30 min. bei 0°C weiter und anschließend 12h bei Raumtemperatur. Anschließend wird abgekühlt und unter Rühren mit ca. 100 ml Eiswasser versetzt.

Man extrahiert die organische Phase 4 mal mit Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen 2 mal mit gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über $MgSO_4$ und filtriert vom Trockenmittel ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch fraktionierte Kugelrohrdestillation gereinigt.

Ausbeute: 13.60 g (65 %), Sdp. (Badtemp.) 86-89°C/0.03 Torr (Lit. ¹⁴⁹⁾ 88-91°C/0.05 Torr).

1-Brom-10-(2-Tetrahydropyranyloxy)-dec-1-in ¹⁵⁰⁾

13.50 g (56.72 mmol) 10-(2-Tetrahydropyranyloxy)-dec-1-in werden in 50 ml absolutem Ether gelöst, auf -78°C abgekühlt und bei dieser Temperatur binnen 10 min. mit 38 ml 15 %-iger Butyllithium/Hexan-Lsg. in 10 ml Ether versetzt, wobei sich das Li-Acetylid als hochviskoses Öl abscheidet. Man läßt auf -20°C kommen und tropft langsam 9.07 g (56.72 mmol) Brom zu. Es wird noch 1h bei -20°C weitergerührt und die Reaktionslösung an-

schließlich auf Raumtemperatur kommen lassen. Man extrahiert mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung, trocknet die Etherphase über K_2CO_3 , filtriert ab und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird durch zweimalige fraktionierte Kugelorhrdestillation im Hg-Diffusionspumpenvakuum unter Lichtausschluß gereinigt. Die Verbindung wird als farblose viskose Flüssigkeit erhalten, die sich bei 108°C zersetzt.

Ausbeute: 9.00 g (50 %), Sdp. (Badtemp.) $78-82^\circ\text{C}/\sim 10^{-5}$ Torr.

IR (Film): 2910 (C-H), 2840 (C-H), 1450 (C-H), 1190, 1110, 1070, 1025.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36$ (mc, 12H, CH_2), 1.6 (mc, 6H, CH_2 -Ring), 2.2 (mc, 2H, $=\text{C}-\underline{\text{CH}_2}$ -), 3.2-4.1 (m, 4H, O- CH_2), 4.56 (s, breit, 1H, -O-CH-O).

MS (70 eV): $m/e = 316/318$ (M^+), 315/317 (M^+-H), 237 (M^+-Br), 101 (OTHP $^+$), 85 (100 %).

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{BrO}_2$ (317.3) Ber. C 56.79 H 7.94
Gef. C 56.34 H 7.60

(E)-9-Dodecenylacetat 158

Nach Vorschrift 10.10. aus 5.50 g (18.09 mmol) Monoethylboran-triphenylphosphanaddukt 77a in 50 ml THF durch Zugabe einer Lösung aus 2.71 g (19.90 mmol) 2,4,6-Trimethylphenol, 5.73 g (18.09 mmol) 1-Brom-10-(2-Tetrahydropyranyloxy)-dec-1-in und 2.57 g (18.09 mmol) Methyljodid in 8 ml THF.

Reaktionszeit 72h, es fallen 6.87 g (94 %) Methyltriphenylphosphoniumiodid aus.

Alkylübertragung: mit 13.5 ml einer 4 M Natriummethylat-Lsg. (1.25 g (54.27 mmol) Natrium in 13.5 ml Methanol) bei -25°C ; es wird anschließend 12h bei Raumtemperatur weitergerührt und das ausgefallene NaBr durch Filtration unter Stickstoff entfernt.

Protonolyse: mit 30 ml destilliertem Eisessig und 4 ml Acetylchlorid, Reaktionszeit 24h unter Rückfluß.

Reinigung: Präparative MPLC-Chromatographie, Säulengröße C; Adsorbens: LiChroprep Si 60 (Merck) Korngröße 15-25 μm ; Elutionsmittel: Petrolether/Essigester 9:1, Fluß 30 ml pro min. Retentionsvolumen: 630 ml, Detektion: refraktometrisch. Anschließend Destillation am rotierenden Kugelrohr.

Ausbeute: 0.90 g (22 %), Sdp. (Badtemp.) $70^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

IR (Film): 2940 (C-H), 2910 (C-H), 2840 (C-H), 1740 (C=O), 1450 (C-H), 1370 (CH_3), 1240 (C-O), 1040 (C-O), 965 ($=\text{C}^{\text{H}}$ -out of plane), 720 (CH_2 -rocking).

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.96 (t, J_{HH} = 7 Hz, 3H, CH_2 - $\underline{\text{CH}}_3$), 1.32 (mc, 12H, CH_2), 2.05 (s, mc, 7H, CH_3 -CO und $\underline{\text{CH}}_2$ -CH=), 4.07 (t, J_{HH} = 7 Hz, 2H, CH_2 -O-), 5.45 (mc, 2 olef. H).

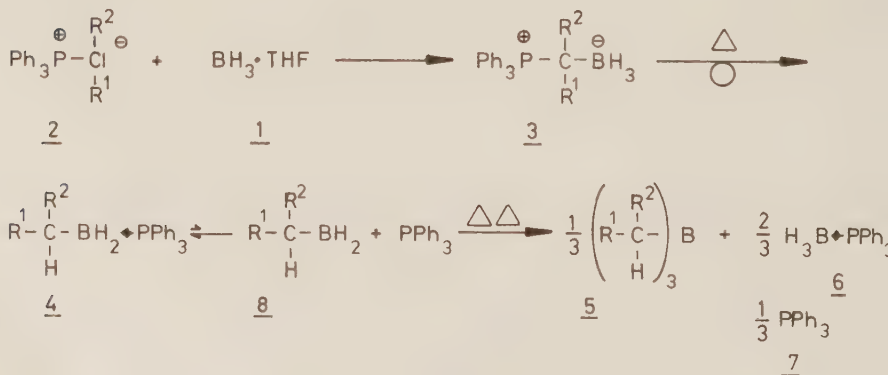
MS (70 eV): $m/e = 226 (M^+)$, 166 (100 %, $M^+ - CH_3COOH$),
137 ($166 - C_2H_5$), 61.

GC: SE 54, 80°C/10 min. - 220°C (2.5°C pro min):
2 Isomere: E-9-DDA 45.07 min. (98 %) und
Z-9-DDA 45.22 min. (2 %); OV 17, 140°C/2 min.
270°C/6°C pro min.: 8.4 min.

$C_{14}H_{26}O_2$ (226.4) Ber. C 74.28 H 11.58
Gef. C 73.96 H 11.72

11. Zusammenfassung

Die bemerkenswert leichte Reaktion von BH_3 als Addukt an Tetrahydrofuran 1 mit Phosphoryliden 2 zu zwitterionischen metallorganischen Komplexen ermöglicht den Aufbau von Betainen 3, die zwei reaktiv inverse Strukturelemente in einem organischen Molekül vereinigen. Beim Erhitzen der Betaine 3 in Chlorbenzol entstehen durch 1,2-Hydridverschiebung vom Bor zum benachbarten C-Atom, wobei Triphenylphosphan als neutrale Abgangsgruppe austritt, die Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 4, die unter forcierten thermischen Bedingungen zu Trialkylboran 5, einem Addukt aus BH_3 an Triphenylphosphan 6 sowie freiem Triphenylphosphan 7 disproportionieren. Durch spektroskopische Verfolgung der Umlagerung von 3 zu 4 ließen sich kontrollierte Reaktionsbedingungen ermitteln, die einen präparativen Zugang zu den Triphenylphosphan-stabilisierten Monoalkylboranen 4 eröffnen, welche in öligler oder kristalliner Form unzersetzt isoliert werden können.

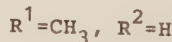
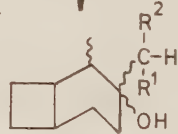
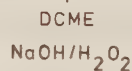
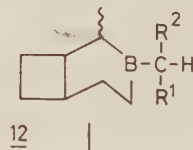
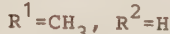
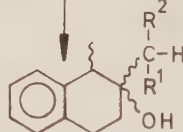
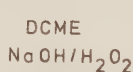
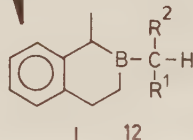
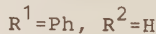
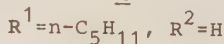
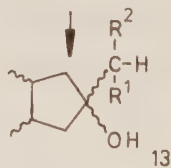
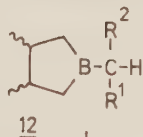
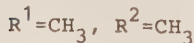
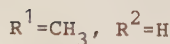
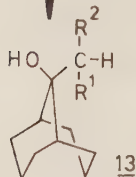
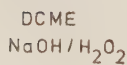
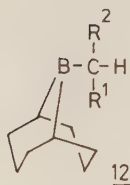
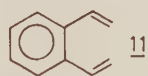
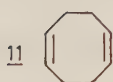
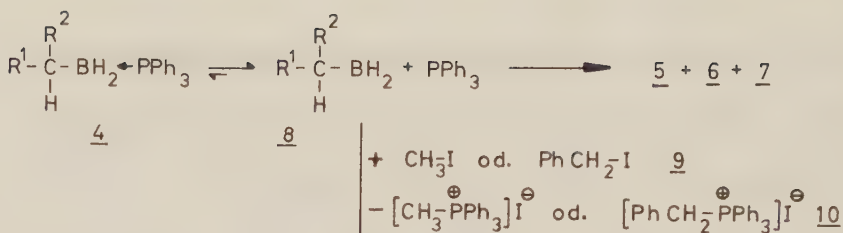


$\text{R}^1 = \text{CH}_3, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}, \text{CH}_3; \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ sowie $\text{R}^1 = \text{R}^2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

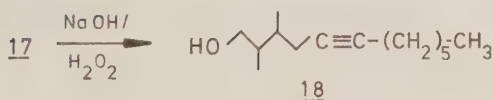
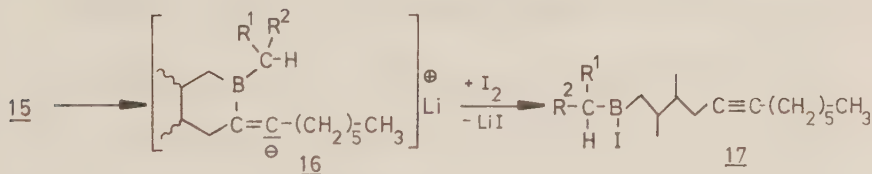
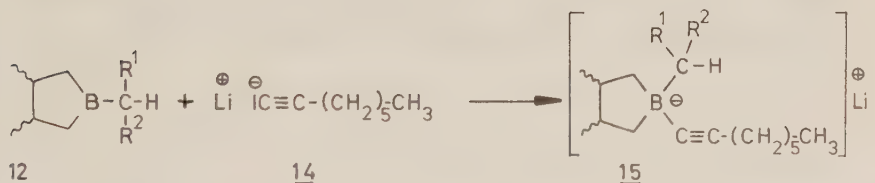
Auf diese Weise sind Monoalkylborane mit unverzweigter Kette oder sterisch wenig anspruchsvollen Resten darstellbar, die durch herkömmliche Methoden nicht oder nur äußerst schwierig zugänglich sind ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$, $R^1, R^2 = \text{CH}_3$).

In Lösung existiert ein Gleichgewicht zwischen dem Addukt 4 und dem freien Monoalkylboran 8 sowie Triphenylphosphan, das bei Raumtemperatur weitgehend auf der Seite des undissoziierten Komplexes 4 liegt, der als Bindeglied zwischen Organophosphor- und Organoboran-Chemie betrachtet werden kann. Setzt man einer Lösung von 4 in Tetrahydrofuran Methyl- oder Benzyljodid 9 zu, so wird Triphenylphosphan als schwerlösliches Phosphoniumsalz 10 entfernt, und die Monoalkylborane 8 werden in Freiheit gesetzt. Führt man die Freisetzung von 8 aus den Komplexen 4 mit 9 in Gegenwart eines Bisolefins 11 durch, so findet eine zweimalige Hydroborierung unter Ringschluß zu den entsprechenden gemischten cyclischen Trialkylboranen 12 statt, die durch Kombination von Ylidchemie und Hydroborierung den Aufbau von mono- und bicyclischen sowie anellierten Boracyclanen ermöglicht. Unter Erhaltung der cyclischen Struktur von 12 kann durch Anwendung der Dichlormethyl-methylether $\text{LiOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ (DCME)-Methode das Boratom gegen Kohlenstoff ersetzt werden, wobei die tertiären Alkohole 13 entstehen.

Bei dieser Aufbausequenz für carbocyclische tertiäre Alkohole 13 ließ sich durch Analyse der Produktverteilung von 13 nachweisen, daß im Falle von 1,5-terminalen anellierten Dienen die cyclisierende Hydroborierung von 11 mit 8 weitgehend regioselektiv unter bevorzugter Bildung von sechsgliedrigen cyclischen Strukturen verläuft.

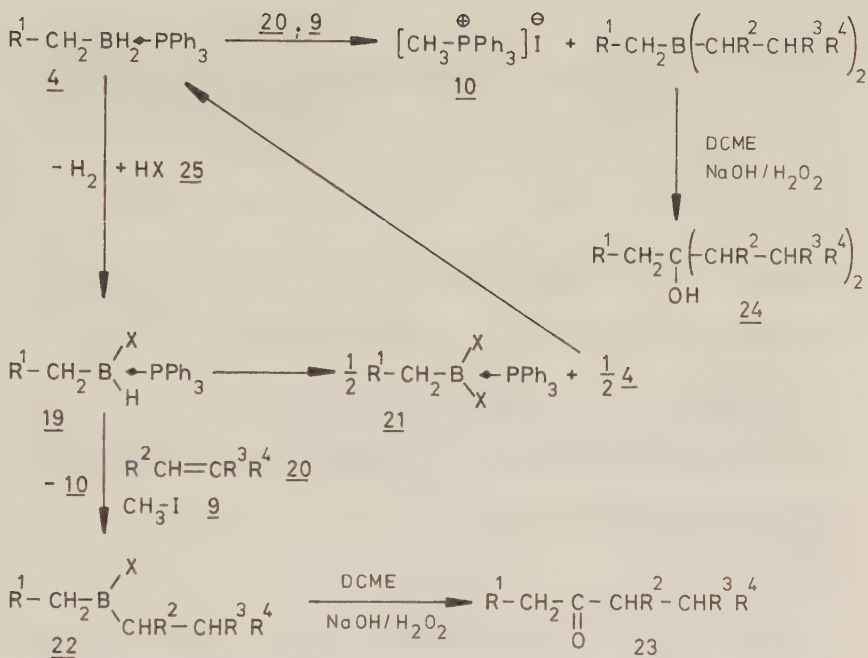


Setzt man das aus 4 ($R^1=n-C_5H_{11}$, $R^2=H$) und 2,3-Dimethylbutadien 11 zugängliche Borolan 12 mit Li-Octinid 14 bei höherer Temperatur um, so entsteht über den at-Komplex 15 durch Wanderung des cyclischen Systems das Boracyclan 16 und hieraus durch Spaltung von 16 mit Iod das Dialkylboriodid 17, welches sich durch alkalische Oxidation in 2,3-Dimethyl-dodec-5-in-1-ol 18 überführen läßt. Während die analoge Reaktion bei 0°C nicht quantitativ unter Übertragung des aliphatischen Rests verläuft, erlaubt diese Methode die Kettenverlängerung von Acetylenen unter gleichzeitiger Einführung einer terminalen funktionellen Gruppe.



Die Umsetzung der Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukte 4 mit X-H aciden Verbindungen wie HCl, Methanol oder Phenol führt unter Entwicklung eines Moläquivalents Wasserstoff zu den Monoalkylchlorboran- bzw. Monoalkylborinat-triphenylphosphanaddukten 19, die jedoch, wie durch ^{11}B -NMR-Untersuchungen für $\text{X}=\text{Cl}$ nachgewiesen werden konnte, in einer schnellen Folgereaktion zur Ausgangsverbindung 4 und dem Monoalkyldichlorboran-addukt 21 disproportionieren. Vor allem bei längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen erhält man bei der Umsetzung von 19 mit einem Olefin 20 sowie 9 und anschließender DCME-Reaktion Gemische aus den Ketonen 23 und den tertiären Alkoholen 24. Versetzt man jedoch das Addukt 4 mit einer Lösung äquimolarer Mengen des sperrigen 2,4,6-Trimethylphenols 25, eines Olefins 20 und Methyl- bzw. Benzyljodid 9, so wird die Disproportionierung von 19 weitestgehend unterdrückt. Das aus 4 und 25 entstehende Borinat 19 reagiert in Gegenwart von 20 sofort unter Hydroborierung zum Dialkylborinat 22, das sich mit der DCME-Reaktion in die unsymmetrischen Ketone 23 überführen läßt.

Durch diese Darstellungsmethode von monohydridischen Alkylborinat-Triphenylphosphanaddukten 19 aus Phosphoryliden 2 sind gezielte einstufige Hydroborierungen möglich, die ausschließlich an der terminalen Position des Olefins erfolgen und zum Aufbau von Carbonylfunktionen unter gleichzeitiger C-C-Bindungsknüpfung ausgenutzt werden konnten.



19, 21, 22, 25: X = Cl, OCH₃, O-Ph, und 

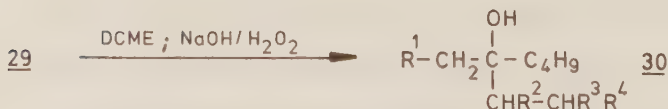
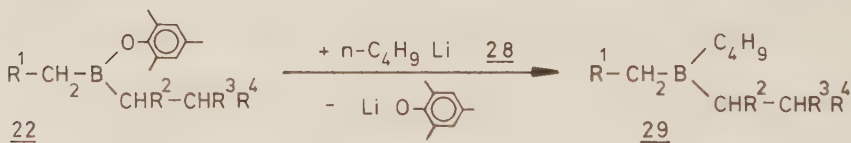
R¹ = n-C₅H₁₁, -Ph, CH₃; R² = H, R³ = H, CH₃

R⁴ = n-C₅H₁₁, n-C₄H₉, H, HC(CH₃)-C₂H₅, n-C₉H₁₉ und 20 = 

Ausgehend von Benzylidentriphenylphosphoran-boran 3 (R¹=Ph, R²=H) erhält man über 4 und 22 als Zwischenstufen mit Camphen 26 das Camphanyl-benzyl-keton 27, das zu 80 % aus der endo- und zu 20 % aus der exo-Form besteht, d.h. die Hydroborierung von 26 verläuft weitgehend stereoselektiv.

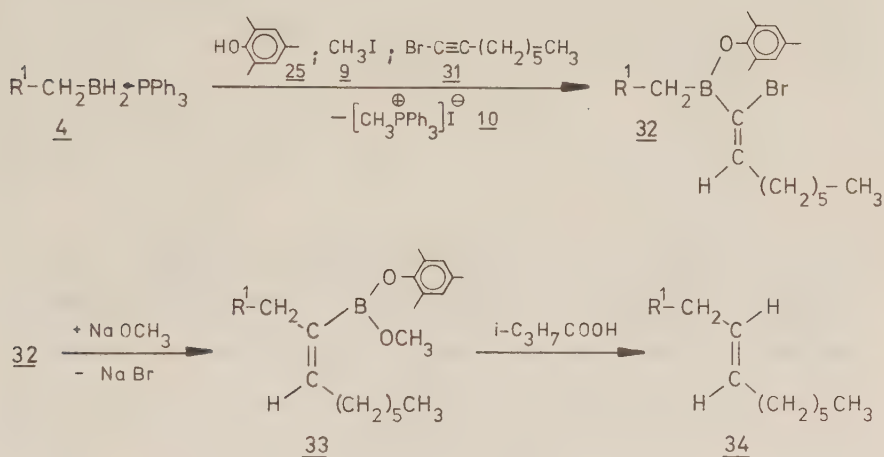


Behandelt man die Dialkylborinate 22 in n-Pentan mit Lithiumorganischen Verbindungen wie n-Butyllithium 28, so kann die Phenoxygruppe gegen einen weiteren organischen Rest ausgetauscht werden. Hierbei entstehen Trialkylborane 29 mit drei verschiedenen Resten am Bor, für deren Synthese in der Literatur erst eine Methode vorgestellt wurde, die jedoch auf Organoborane beschränkt ist, die durch Hydroborierung zugänglich sind. Durch Anwendung der DCME-Reaktion lassen sich die total gemischten Borane 29 in die entsprechenden tertiären Alkohole 30 überführen. Bei dieser Aufbausequenz von 29 bzw. 30 konnte keine Symmetrisierung der Organoborane festgestellt werden.



$\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und $\text{R}^1 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$,
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{n-C}_9\text{H}_{19}$

Durch Umsetzung von Monoalkylboran-triphenylphosphanaddukten 4 mit 2,4,6-Trimethylphenol 25, Methyljodid 9 und Brom-oct-1-in 31 konnten über die α -Bromovinylborinate 32, die mit Natriummethylat unter 1,2-Alkylwanderung und Bildung von NaBr die Vinylborinate 33 liefern, E-konfigurierte Kohlenwasserstoffe 34 aufgebaut werden.

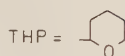
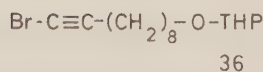
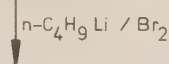
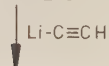
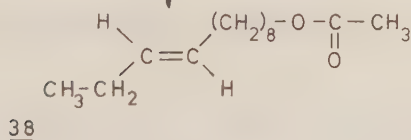
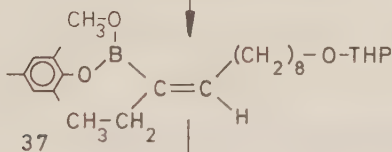
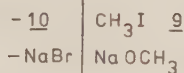
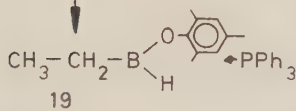
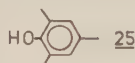
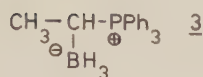
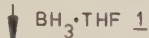
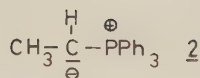


$\text{R}^1 = \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ und Ph

Bei der Protonolyse von 33 entstehen die E-konfigurierten Olefine 34 mit einer stereochemischen Reinheit von 98 %. Die Stereoselektivität dieser Methode erlaubt die Einführung von trans-Doppelbindungen in biologisch aktive Moleküle, was an einem weiteren Beispiel bei der Synthese von (E)-9-Dodecenylacetat 38, einem Lepidopteren-Sexualpheromon, verifiziert werden konnte.

Verwendet man das über zwei Reaktionsstufen aus dem entsprechenden Tetrahydropyranylether 35 zugängliche Bromacetylen 36, das in der terminalen Position eine Schutzgruppe trägt, so kann durch die analoge Reaktion von 4 ($R^1 = CH_3$) mit 25, 9 und 36 durch Protonolyse mit Acetylchlorid in Eisessig, das nach der Umsetzung mit Natrium-methylat entstandene Vinylborinat 37 direkt unter Verseifung und Veresterung der Schutzgruppe in das monoolefinische Acetat 38 überführt werden.

Die Wittig-Reaktion ermöglicht die Synthese von Olefinen aus Carbonylverbindungen und Phosphoryliden. Die hier vorgestellte Methode zur Umwandlung von Yliden in stabile Monoalkylborane, die einen direkten Übergang von der Ylid-Chemie zur Borchemie herstellt und somit durch die anschließende Umsetzung mit Olefinen, Bisolefinen und Acetylderivaten beide elementorganischen Bereiche miteinander verbindet, erlaubt den Aufbau von Kohlenstoffgerüsten in einem weiten Bereich. Die Anwendungsbreite dieser Reaktionen, bei denen zusätzlich verschiedene funktionelle Gruppen in organische Moleküle eingeführt werden können, bleibt noch abzustecken.



12. Literaturverzeichnis

- 1) G. Wittig, Angew. Chem. 70, 65 (1958).
G. Wittig, Angew. Chem. 92, 671 (1980).
- 2) G. Wittig, Angew. Chem. 63, 15 (1951).
- 3) U.H. Dolling, G.L. Closs und A.H. Cohen,
Chem. Comm. 1975, 545.
- 4) W.D. Ollis, M. Rey und I.O. Sutherland,
Chem. Comm. 1975, 543.
- 5) G. Hesse und H. Jäger, Chem. Ber. 95, 345 (1962).
- 6) H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert und H. Söhnke,
J. prakt. Chem. (2) 147, 226 (1937).
- 7) G. Wittig und E. Benz, Chem. Ber. 92, 2004 (1959).
- 8) G. Wittig, H.J. Schmidt und H. Renner,
Chem. Ber. 95, 2380 (1962).
- 9) H.J. Bestmann, H. Häberlein und I. Pils,
Tetrahedron 20, 2079 (1964).
- 10) G.W. Schaeffer und H.J. Schlesinger,
J. Am. Chem. Soc. 73, 1612 (1951).
- 11) G. Wittig und G. Geißler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44
(1953).
G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).
- 12) H.J. Bestmann und R. Zimmermann in "Organophosphorous
Compounds", G.M. Kosolapoff und L. Maier (Herausgeber),
Vol. III, S. 1 ff., Wiley-Interscience, New York 1972.

- 13) H.C. Brown und B.C. Subba Rao,
J. Am. Chem. Soc. 78, 5694 (1956).
H.C. Brown und B.C. Subba Rao,
J.Org. Chem. 22, 1136 (1957).
- 14) H.C. Brown, Angew. Chem. 92, 675 (1980).
- 15) J.J. Tufariello und L.T.C. Lee,
J. Am. Chem. Soc. 88, 4757 (1966).
- 16) J.J. Tufariello, P. Wojtkowski und L.T.C. Lee,
Chem. Comm. 1967, 505.
- 17) J.J. Tufariello, L.T.C. Lee und P. Wojtkowski,
J. Am. Chem. Soc. 89, 6804 (1967).
- 18) W.K. Musker und R.R. Stevens, Inorg. Chem. 8, 255 (1969).
- 19) W.K. Musker und R.R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1967, 995.
- 20) E.J. Corey und M. Chaykovsky,
J. Am. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).
- 21) J.C. McMullen und N.E. Miller,
Inorg. Chem. 9, 2291 (1970).
- 22) R. Köster, D. Simić und M.A. Grassberger,
Liebigs Ann. Chem. 739, 211 (1970).
- 23) D.R. Mathiason und N.E. Miller,
Inorg. Chem. 7, 709 (1968).
- 24) H. Schmidbaur, G. Müller und G. Blaschke,
Chem. Ber. 113, 1480 (1980).

- 25) D. Seyferth und S.O. Grim, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1613 (1961).
- 26) M.F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. 83, 367 (1961).
- 27) M.F. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3480 (1958).
- 28) A. Stock, E. Wiberg und H. Martini, Z. anorg. allgem. Chem. 188, 32 (1930).
- 29) H.J. Schlesinger, H.C. Brown, B. Abraham, N. Davidson, A.E. Finholt, R.A. Lad, J. Knight und A.M. Schwarz, J. Amer. Chem. Soc. 75, 191 (1953).
- 30) H.C. Brown und B.C. Subba Rao, J. Org. Chem. 22, 1136 (1957).
- 31) H.C. Brown und R.L. Sharp, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2915 (1968).
- 32) R. Besold, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1973.
- 33) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky, Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 34) N.B. Colthup, L.H. Daly und S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spektroskopie", S. 291 ff., Academic Press New York/London 1964.
- 35) The Aldrich Library of NMR-Spektren Vol. 10, S. 158, Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee 1974.
- 36) H. Nöth und B. Wrackmeyer, "Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie of Boron Compounds", Bd. 14, P. Diehl,

E. Fluck und R. Kosfeld (Herausg.),
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.

- 37) A.C. Clouse, D.C. Moody, R.R. Rietz, T. Roseberry
und R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc. 45, 2496 (1973).
- 38) R. Köster und B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. 89,
2782 (1967).
- 39) D.S. Matteson und R.W.H. Mah, J. Am. Chem. Soc. 85,
2599 (1963).
- 40) H.J. Bestmann, K. Sühs und Th. Röder, Angew. Chem. 93,
1098 (1981).
- 41) J.D. Roberts und V.C. Chambers, J. Am. Chem. Soc. 73,
5034 (1951).
- 42) R.B. Woodward und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 87,
395 (1965).
C.H. De Puy, L.G. Schnack und J.W. Hauser,
J. Am. Chem. Soc. 88, 3343 (1966).
- 43) G.A. Olah und P.v.R. Schleyer, "Carbonium Ions" Vol. 5,
S. 2373, Wiley Interscience, J. Wiley & Sons,
New York, Sidney, Toronto 1967.
- 44) J.R. van der Vecht, R.J. Dirks, H. Steinberg und
Th.J. de Boer, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 96, 309
(1977).
- 45) J.R. van der Vecht, H. Steinberg und Th.J. de Boer,
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 96, 313 (1977).

- 46) H.C. Brown, R.S. Fletcher und R.B. Johannesen,
J. Am. Chem. Soc. 73, 212 (1951).
- 47) H.C. Brown und M. Gerstein, J. Am. Chem. Soc. 72,
2926 (1950).
- 48) A.D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).
- 49) D.B. Boyd und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93,
1064 (1971).
- 50) H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 82,
4708 (1960).
- 51) E. Negishi und H.C. Brown, Synthesis 1974, 77.
- 52) H.C. Brown, E. Negishi und J.-J. Katz,
J. Am. Chem. Soc. 94, 5893 (1972).
- 53) H.C. Brown, J.R. Schwier und B. Singaram,
J. Org. Chem. 44, 465 (1979).
- 54) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93,
4062 (1971).
- 55) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93,
1816 (1971).
- 56) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 83, 831 (1961).
- 57) P.A. McCusker, E.C. Ashby und H.S. Makowski,
J. Am. Chem. Soc. 79, 5179 (1957).
- 58) P.A. McCusker und L.J. Glunz, J. Am. Chem. Soc. 77,
4253 (1955).

- 59) M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 83, 2541 (1961).
- 60) M.E.D. Hillman, J. Am. Chem. Soc. 84, 4715 (1962).
- 61) H.C. Brown, M.W. Rathke, J. Am. Chem. Soc. 88,
2606 (1966).
- 62) H.C. Brown, Acc. Chem. Res. 2, 65 (1969).
- 63) H.C. Brown und M.W. Rathke, J. Am. Chem. Soc.
2737 (1967).
- 64) A. Pelter, K. Smith, M.G. Hutchings und K. Rowe,
J. Chem. Soc. 1975, 129.
- 65) A. Pelter, M.G. Hutchings und K. Smith,
Chem. Comm. 1971, 1048.
- 66) H. Witte, Tetrahedron Lett. 1965, 1127.
- 67) G. Hesse, H. Witte und P. Mischke,
Liebigs Ann. Chem. 722, 21 (1969).
- 68) D. Seyferth, B. Brokai, J. Am. Chem. Soc. 88, 1834 (1966).
- 69) G. Hesse und A. Haag, Tetrahedron Lett. 1965, 1123.
- 70) D.M. Lemal und K.J. Kawono, J. Am. Chem. Soc. 84,
1761 (1962).
- 71) H.C. Brown, B.A. Carlson und R.H. Prager,
J. Am. Chem. Soc. 93, 2070 (1971).
- 72) H.C. Brown und B.A. Carlson, J. Org. Chem. 38,
2422 (1973).
- 73) H.C. Brown und B.A. Carlson, J. Organomet. Chem. 54,
61 (1973).

- 74) B.A. Carlson und H.C. Brown, Synthesis 1973, 776.
- 75) H.C. Brown, "Organic Synthesis via Boranes",
S. 18, 133, 243, J. Wiley & Sons,
New York, Chichester, Brisbane, Toronto 1975.
- 76) H.C. Brown, J.J. Katz und B.A. Carlson,
J. Org. Chem. 38, 3968 (1973).
- 77) G. Zweifel und H.C. Brown, Org. React. 13, 1 (1963).
- 78) loc. cit. 75, S. 85f.
- 79) M.G. Van Campen jr., J. Am. Chem. Soc. 60, 121 (1938).
- 80) H.G. Kuivila, J. Am. Chem. Soc. 76, 870 (1954).
- 81) H.G. Kuivila, J. Am. Chem. Soc. 77, 4014 (1955).
- 82) H.G. Kuivila und R.A. Wiles, J. Am. Chem. Soc. 77,
4830 (1955).
- 83) H.G. Kuivila und A.G. Armour, J. Am. Chem. Soc. 79,
5659 (1957).
- 84) G.W. Kramer und H.C. Brown, J. Organomet. Chem. 73,
1 (1974).
- 85) E.F. Knights und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90,
5280 (1968).
- 86) G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner
Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).
- 87) H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 83,
2544 (1961).

- 88) H.C. Brown, E. Negishi und P.L. Burke,
J. Am. Chem. Soc. 94, 3561 (1972).
- 89) H.C. Brown und E. Negishi, J. Am. Chem. Soc. 94,
3567 (1972).
- 90) H.C. Brown und C.D. Pfaffenberger,
J. Am. Chem. Soc. 89, 5475 (1967).
- 91) H.C. Brown und E. Negishi, J. Am. Chem. Soc. 89,
5477 (1967).
- 92) H.C. Brown und G.J. Klender, Inorg. Chem. 1, 204 (1962).
- 93) G. Zweifel und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 85,
2066 (1963).
- 94) W. Bremer, P. Heimbach, H. Hey, E.W. Müller und G. Wilke,
Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969).
- 95) K.N. Campell und L.T. Eby, J. Am. Chem. Soc. 63;
216 (1941).
- 96) M. Rossi und C. Conti, Chem. Ind. 57, 581 (1975).
- 97) H. Gutman und H. Lindlar, "The Chemistry of Acetylenes",
S. 335, Edited by H.G. Viehe, Marcel Dekker,
New York 1969.
- 98) H. Lindlar und R. Dubuis, Org. Syntheses 46, 89 (1966).
- 99) H.J. Bestmann und O. Vostrowsky in R. Wegler:
"Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel" Vol. 6, Springer Verlag 1980.
- 100) H.J. Bestmann und Kedong Li, Tetrahedron Let. 1981, 4941.

- 101) A. Suzuki, N. Miyaura, S. Atiko, M. Itoh, H.C. Brown,
J.A. Sinclair und M.M. Midland, J. Am. Chem. Soc. 95,
3080 (1973)
H.C. Brown, Angew. Chem. 92, 682 (1980).
- 102) H.J. Bestmann und H. Frey, Liebigs Ann. Chem. 1980,
2061.
- 103) F. Ramirez, N.B. Desai und N. McKelvie,
J. Am. Chem. Soc. 84, 1745 (1962).
- 104) E.J. Corey und P.L. Fuchs, Tetrahedron Lett. 1972, 3769.
- 105) H.J. Bestmann und Kedong Li, Chem. Ber. 115, 828 (1982).
- 106) G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. 99, 670, 688 (1966).
- 107) H.C. Brown, J.A. Sinclair und M.M. Midland,
J. Am. Chem. Soc. 95, 3080 (1973).
- 108) G. Zweifel, H. Arzoumanian und C.C. Whitney,
J. Am. Chem. Soc. 89, 3652 (1967).
- 109) J.J. Eisch und L.J. Gousior, J. Organometal. Chem. 8,
53 (1967).
- 110) loc. cit. 75), S. 145 und S. 184-185
- 111) P. Binger, G. Benedikt, G.W. Rotermund und R. Köster,
Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1968).
- 112) E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon,
"Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindun-
gen", Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1976.
- 113) loc. cit. 75), S. 135.

- 114) B.A. Carlson und H.C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95, 6876 (1973).
- 115) B.A. Carlson, J.J. Katz und H.C. Brown, J. Organomet. Chem. 67, 39 (1974).
- 116) H.C. Brown, J.A. Sikorski, S.U. Kulkarni und H.D. Lee, J. Org. Chem. 45, 4540 (1980).
- 117) B. Wrackmeyer, private Mitteilung.
- 118) P.W. Atkins, "Physical Chemistry", S. 867, Oxford University Press, Oxford 1978.
- 119) H.C. Brown und N. Ravindran, J. Am. Chem. Soc. 98, 1785 (1976).
- 120) E. Priesner, Fortschr. Zool. 22, 49 (1973).
- 121) H.M. Fales, M.S. Blum, R.M. Crewe und J.M. Brand, J. Insect. Physiol. 18, 1077 (1972).
- 122) G. Bergström und J. Löfquist, J. Insect. Physiol. 16, 2335 (1970).
- 123) H. Günzler und H. Bock, "IR-Spektroskopie", 2. überarb. Aufl., Verlag Chemie Weinheim 1983.
- 124) S.U. Kulkarni, H.D. Lee und H.C. Brown, J. Org. Chem. 45, 4542 (1980).
- 125) G. Zweifel und N.R. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 102, 5919 (1980).
- 126) S.U. Kulkarni, D. Basavalah, M. Zaidlewicz und H.C. Brown, Organometallics 1, 213 (1982).

- 127) H.C. Brown, N. Ravindran und S.U. Kulkarni,
J. Org. Chem. 45, 384 (1980).
- 128) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", S. 302,
G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1983.
- 129) F. Bohlmann und R. Zeisberg, Org. Magn. Resonance 7.
426 (1975).
J.B. Grützner, M. Jautelat, J.B. Dence, R.A. Smith
und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 7107 (1970).
- 130) loc. cit. 75) S. 74.
- 131) M. Schlosser, G. Müller und K.F. Christmann,
Angew. Chem. 5, 667 (1966).
- 132) R.M. Boden, Synthesis 1975, 784.
- 133) H.J. Bestmann, W. Stransky und O. Vostrowsky,
Chem. Ber. 109, 1694 (1976).
- 134) H.J. Bestmann, Pure Appl. Chem. 52, 771 (1980).
- 135) E. Negishi, J.J. Katz und H.C. Brown, Synthesis 1972,
555.
- 136) H.C. Brown, H.D. Lee und S.U. Kulkarni,
Synthesis 1982, 195.
- 137) G. Zweifel und H. Arzoumanian, J. Am. Chem. Soc. 89,
5086 (1967).
- 138) H.C. Brown und G. Zweifel, J. Am. Chem. Soc. 81,
1512 (1959).
- 139) H.C. Brown und S.K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 94,
4370 (1972).

- 140) G. Zweifel und N.L. Polston, J. Am. Chem. Soc. 92, 4068 (1970).
- 141) H.C. Brown, "Boranes in Organic Chemistry", S. 315, John Wiley & Sons, New York 1972.
- 142) Th. Arenz, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
- 143) K.E. Schulte und M. Goes, Arch. Pharm. 290, 118 (1959).
- 144) J. Bus, I. Sies und M. Lie Ken Jie, Chemistry and Physics of Lipids, 17, 501 (1976).
- 145) A. Gorgues, C.R. Acad Sci., Ser. C 1974, 278.
- 146) H. Frey, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- 147) C. Henrick, Tetrahedron 33, 1845 (1977).
- 148) K. Mori, Tetrahedron 30, 3807 (1974).
- 149) D. Warthen, J. Med. Chem. 11, 371 (1968).
- 150) V. Jäger, "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 5/2a, S. 603, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 151) Th. Röder, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
- 152) L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. 646, 65 (1961).
- 153) C.F. Hauser, T.W. Brooks, M.L. Miles, M.A. Raymond und G.B. Butter, J. Org. Chem. 28, 372 (1963).

- 154) G. Wittig und M. Schlosser, Tetrahedron 18, 1023 (1962).
- 155) U.H.M. Fagerlund und D.R. Idler, J. Am. Chem. Soc. 79, 6473 (1957).
- 156) H.J. Bestmann und E. Kranz, Chem. Ber. 105, 2098 (1972).
- 157) R. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 4, S. 97, Bibliographisches Institut Mannheim 1961.
- 158) H.J. Bestmann und Th. Röder, Angew. Chem. 95, 812 (1983).
- 159) A. Baykut und M. Özeris, Rev. Fac. Sci. Istanbul [C] 21, 102, 104, 108 (1956).
- 160) M. Tiffeneau und P.K. Kuriaki, C.r. 209, 465 (1939).
- 161) R. Rossi und P.A. Salvadori, Synthesis 1979, 209.
- 162) A.J. Vogel, J. Chem. Soc. 1948, 613.
- 163) M. Bowmann und J. Fordham, J. Chem. Soc. 1952, 3945, 3949.
- 164) J. Süß, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1980.

Lebenslauf

Thomas Röder

Geboren: 19.8.1951 in Oelsnitz/Vgtl.

Eltern: Willy Röder, Textildesigner
Erika Röder, geb. Wunderlich

Grundschule: 1957-1962 in Feuchtwangen

Gymnasium: 1962-1971 v. Eseler-Gymnasium Dinkelsbühl
(neusprachl. Zweig)

Reifezeugnis: Juni 1971

Studienbeginn: Sommersemester 1972 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-Vorprüfung: Februar 1976

Diplomchemiker-Hauptprüfung: Juli 1978

Diplomarbeit: September 1978 - September 1979
bei Prof. Dr. H.J. Bestmann

Dissertation: Oktober 1979 - November 1983
bei Prof. Dr. H.J. Bestmann

Druck: Copy Center 2000
Obere Karlstraße 30
8520 Erlangen